

Universidad de Chile  
Facultad Ciencias Físicas y Matemáticas  
Dpto. Ingeniería Química y Biotecnología

# DISEÑO CONCEPTUAL DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE MOLIBDATO DE COBRE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO  
E INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA

CLAUDIO FELIPE SILVA LEÓN

PROFESOR GUÍA  
JESÚS CASAS DE PRADA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN  
LUIS CIFUENTES SEVES  
FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE  
OCTUBRE 2008

RESUMEN DE LA MEMORIA  
PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO CIVIL  
QUÍMICO Y AL TITULO DE INGENIERO CIVIL EN  
BIOTECNOLOGÍA  
POR: CLAUDIO SILVA LEÓN  
FECHA: SEPTIEMBRE 2008  
PROFESOR GUIA: SR. JESUS CASAS

#### DISEÑO CONCEPTUAL DE UN PROCESO DE PRODUCCION DE MOLIBDATO DE COBRE

Bajo el favorable escenario en que se encuentra la minería del país, se decide estudiar al molibdato de cobre, especialmente su proceso productivo, que aún no se ha implementado ni industrializado, con la idea de diseñar un proceso productivo eficiente, confiable y que sea capaz de entregar nuevos conocimientos en el área de desarrollo de la metalurgia del país.

Como idea central de este trabajo está la elaboración del diseño conceptual de un proceso para la producción de molibdatos de cobre; para ello además se realizaron experiencias a nivel de laboratorio con el fin de determinar condiciones de síntesis óptimas de los molibdatos de cobre, estudiar la cinética de la cristalización de estos molibdatos y realizar una ingeniería de perfil enfocada en el proceso productivo, el mercado, el uso industrial del los molibdatos y una evaluación económica potencial del proceso.

Con el fin de cumplir todos los objetivos propuestos se hizo un minucioso y profundo trabajo dividido en tres principales etapas: una búsqueda bibliográfica que incorporó datos previos sobre el proceso estudiado; otra parte experimental, que entregó condiciones de síntesis del molibdato de cobre y algunos datos sobre la cinética de la reacción y una tercera etapa enfocada principalmente al desarrollo de la ingeniería de perfil del proceso productivo del molibdato de cobre.

Se fijó como meta de producción la cantidad de 250 [ton/año] de molibdato de cobre, cifra que representa alrededor del 0.05% del total de productos químicos preparados en el mundo en base a molibdeno. El tipo de operación escogido es del tipo discontinuo o batch, realizando dos batches al día. La materia prima utilizada es sulfato de cobre, molibdato de sodio y agua.

El proceso se puede dividir en tres etapas principales: preparación del licor madre, cristalización del producto y obtención el molibdato de cobre en forma de polvo seco. La temperatura de operación es de 25 °C y a un pH entre 4 y 5. El tiempo necesario para la correcta formación de los cristales de molibdato de cobre es de 3 a 5 horas.

En materia económica el principal y mayor costo lo representan los equipos y su instalación, y su monto estimado es de \$96.000.000 de pesos. La energía requerida al año es de 7.000 [kW] para los equipos que consumen energía eléctrica y 2.340 [m<sup>3</sup> gas] para el secador de lecho fluidizado.

Con lo anterior se concluye que el proceso es perfectamente ejecutable y un valor sugerido del molibdato de cobre es 55 [US\$/kg], con lo que se obtiene un 15% de ganancias, sin embargo se estima que este valor es aún algo elevado para el mercado.

# Índice

<b>Introducción</b> .....	<b>7</b>
<b>1 Antecedentes bibliográficos</b> .....	<b>9</b>
1.1 Molibdeno en la industria química y sus usos .....	12
1.2 Proceso productivo del molibdato de cobre .....	14
1.3 Materias primas .....	15
1.4 Cristalización .....	17
<b>2 Objetivos</b> .....	<b>20</b>
2.1 Objetivo general.....	20
2.2 Objetivos específicos .....	20
2.3 Metodología .....	20
<b>3 Diseño del proceso</b> .....	<b>22</b>
3.1 Diagrama de bloques.....	24
3.1.1 Insumos .....	24
3.1.2 Equipos.....	24
3.1.3 Descripción del proceso.....	25
3.2 Diagrama de flujos.....	27
3.3 Balances de masa .....	27
3.4 Balance de energía.....	29
<b>4 Procedimiento experimental</b> .....	<b>30</b>
4.1 Preparación de Soluciones .....	30
4.2 Diseño actividades.....	31
4.2.1 Síntesis de molibdato de cobre.....	31
4.2.2 Estudio cinético del proceso .....	33
4.3 Obtención del molibdato de cobre .....	34
4.4 Análisis de resultados.....	34
<b>5 Resultados</b> .....	<b>36</b>
5.1 Preparación de Soluciones .....	36
5.2 Síntesis de molibdato de cobre.....	36
5.2.1 Experiencia 1: Velocidad de goteo.....	36
5.2.2 Experiencia 2: Velocidad de agitación magnética.....	37
5.2.3 Experiencia 3: Partir de un pH más cercano a 7.....	37
5.3 Estudio cinético del proceso .....	38
5.4 Análisis químico .....	38

<b>6</b>	<b>Diseño conceptual del proceso de producción de molibdato de cobre.....</b>	<b>40</b>
6.1	<i>Diagrama In-Out.....</i>	40
6.2	<i>Diagrama de bloques.....</i>	40
6.3	<i>Balance de masa.....</i>	41
6.4	<i>Balance de energía.....</i>	42
6.5	<i>Diagrama de flujos.....</i>	43
6.6	<i>Equipos a utilizar.....</i>	44
6.7	<i>Evaluación económica preliminar simplificada.....</i>	46
<b>7</b>	<b>Discusiones.....</b>	<b>48</b>
7.1	<i>Preparación de Soluciones.....</i>	48
7.2	<i>Síntesis de molibdato de cobre.....</i>	48
7.2.1	<i>Experiencia 1: Velocidad de goteo.....</i>	48
7.2.2	<i>Experiencia 2: Velocidad de agitación magnética.....</i>	50
7.2.3	<i>Experiencia 3: Partir de un pH más cercano a 7.....</i>	50
7.3	<i>Estudio cinético del proceso.....</i>	51
7.4	<i>Análisis químico.....</i>	52
7.5	<i>Diseño conceptual del proceso de producción de molibdato de cobre.....</i>	54
<b>8</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>57</b>
<b>9</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>60</b>
<b>10</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>62</b>
10.1	<i>Datos para generar curva de solubilidad del Mo.....</i>	62
10.2	<i>Resultados experiencia 1.....</i>	63
10.3	<i>Resultados experiencia 2.....</i>	68
10.4	<i>Resultados experiencia 3.....</i>	73
10.5	<i>Resultados estudio cinético.....</i>	75
10.6	<i>Equipos a utilizar en el proceso.....</i>	82
10.7	<i>Memoria de cálculo de los equipos del proceso.....</i>	83

## Índice de tablas

Tabla 1: Valor de las exportaciones de molibdeno según años (en millones de dólares FOB) .....	10
Tabla 2: Tabla de solubilidad del sulfato de cobre .....	12
Tabla 3: Concentración de saturación para $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	30
Tabla 4: Condiciones iniciales y preparación de soluciones .....	36
Tabla 5: Análisis químico de distintas muestras obtenidas experimentalmente .....	38
Tabla 6: cantidad porcental en muestra dependiendo el tipo de molibdato de cobre .....	39
Tabla 7: Balances de masa por especie .....	41
Tabla 8: Balances de masa por soluciones .....	41
Tabla 9: Potencia consumida por los equipos seleccionados para el proceso. ....	42
Tabla 10: Potencia consumida por el secador. ....	42
Tabla 11: Costo de los principales equipos. ....	46
Tabla 12: Precio de insumos para el proceso. ....	47
Tabla 13: datos experimento 1.1 .....	63
Tabla 14: datos experimento 1.2 .....	64
Tabla 15: datos experimento 1.3 .....	64
Tabla 16: datos experimento 2.1 .....	68
Tabla 17: datos experimento 2.2 .....	68
Tabla 18: datos experimento 2.3 .....	69
Tabla 19: datos experimento 3 .....	73
Tabla 20: datos experimento estudio cinético .....	75

## Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: Precio de tostado concentrado de molibdenita.....	10
Ilustración 2: Consumo de molibdeno por uso final.....	11
Ilustración 3: Proceso productivo del molibdato de cobre.....	14
Ilustración 4: molibdato de cobre .....	15
Ilustración 5: cristal de sulfato de cobre .....	15
Ilustración 6: Estructura cristalina del sulfato de cobre.....	16
Ilustración 7: Cristal de molibdato de sodio.....	16
Ilustración 8: Estructura atómica del molibdato de sodio.....	17
Ilustración 9: Esquema de un proceso completo de cristalización .....	19
Ilustración 10: Solubilidad experimental del molibdeno con respecto al pH.....	23
Ilustración 11: cristalizador tanque del tipo interior.....	82
Ilustración 12: Filtro prensa GHT 4X4 .....	82
Ilustración 13: Secador de lecho fluidizado .....	83

## Introducción

En los últimos años la minería chilena ha tenido un auge histórico, si bien Chile siempre se ha estado a la vanguardia, en relación con los profesionales y tecnología que se utiliza en esta área productiva, los valores alcanzados por el cobre y otros minerales han permitido nuevos avances y nuevos estudios, particularmente en el ámbito de la metalurgia.

Uno de los principales responsable de los excedentes obtenidos por Codelco y el país, ha sido el molibdeno cuyo precio ha pasado de US\$ 2,3 la libra en 2001 a casi US\$ 33 en sólo 6 años, lo que motiva a explotar la mayor cantidad de molibdeno posible aprovechando el favorable escenario de precios <sup>[1]</sup>.

Con el aumento en la producción de molibdeno, se espera también lograr un aumento de productos en base a este compuesto, además de las ya conocidas aleaciones con el acero y con el hierro, incorporar algunas sales de molibdeno que poseen propiedades especiales como catalizadores, de esta manera dar un valor agregado al molibdeno. Dentro de estas sales se encuentra el molibdato de cobre ( $Cu_xMo_yO_z$ ) que aún no se han industrializado, que además de funcionar como un agente catalizador contiene propiedades sobre todo como inhibidor de corrosión<sup>[7]</sup>. En base a este compuesto se han realizado estudios preliminares del proceso para la producción de  $Cu_xMo_yO_z$  a partir de molibdato de sodio en agua y sulfato de cobre en agua, obteniéndose como resultado el molibdato de cobre hidratado.

Si bien el consumo mundial de molibdeno se concentra mayoritariamente, como en años anteriores, en la industria del acero, la cual representa cerca de un 76% de la demanda total, la producción de nuevas aleaciones con diferentes y especiales propiedades es un recurso que comienza a tomar fuerza y si se pretende seguir en la vanguardia de la minería mundial es un tema que se debe estudiar y desarrollar con la profundidad necesaria.

Es esta la motivación para estudiar al molibdato de cobre, especialmente su proceso productivo, que aún no se ha implementado ni industrializado, por lo que sus condiciones de operación y síntesis tampoco están definidas, se pretende diseñar un

proceso productivo eficiente, confiable y que sea capaz de entregar nuevos conocimientos en el área de desarrollo de la metalurgia del país.



# 1 Antecedentes bibliográficos

El molibdeno es un metal de transición cuyo símbolo es Mo, desde el punto de vista de sus propiedades físicas, el molibdeno es un metal blanco, plateado, duro y maleable. El aire no lo ataca a temperaturas normales, pero arde a temperaturas por encima de los 600 °C formando óxido de molibdeno. El molibdeno tiene un punto de fusión de unos 2.610 °C, un punto de ebullición de unos 5.560 °C, y una densidad relativa de 10,2. Su masa atómica es 95,94 u.m.a.<sup>[2]</sup>.

En un comienzo el molibdeno no despertó mayor interés producto de la dificultad tecnológica para obtenerlo y las escasas fuentes de abastecimiento. Pero desde que se logró purificar mediante procesos químicos, este compuesto generó gran expectativa por sus posibilidades metalúrgicas, particularmente, en sus aleaciones con el acero <sup>[3]</sup>.

Entre las propiedades del molibdeno, técnicamente interesantes para usos prácticos, cabe destacar su alto punto de fusión, su extraordinarias propiedades como elemento de aleaciones, su capacidad de cambiar fácilmente de valencia (capacidad catalizadora), aumenta las propiedades anticorrosivas de sus aleaciones, como punto negativo hay que mencionar le hecho que este compuesto es susceptible a oxidación a elevadas temperaturas, sobre 600 °C <sup>[4]</sup>. Los principales usos metalúrgicos del Molibdeno sus aleaciones con acero y ferro fundido, aleaciones con metales no ferrosos y Molibdeno metálico.

En Chile, a pesar de ser descubierto muchos años atrás, este mineral solo comenzó a ser explotado comienzos del siglo XIX y se alcanzaba una producción de 250 toneladas/año y en el año 2006 se alcanzo la cantidad de 26.000 toneladas/año <sup>[9]</sup>. La mayor riqueza de Chile en molibdeno se encuentra en los yacimientos de cobre grandes como Chuquicamata, El Salvador, El teniente, etc., los cuales cuentan con cantidades apreciable de molibdeno que pueden ser extraídas en forma económica. En la actualidad CODELCO está estudiando la posibilidad de extraer molibdeno de Radomiro Tomic mediante lixiviación.

En materia de exportaciones, ya en el año 2007, se alcanzó un total sobre los 4 millones de US\$ FOB, registrando un incremento de 33% respecto de 2006. El principal producto que exporta Chile es óxido de molibdeno, sin embargo cada año se están produciendo nuevos compuestos, que de acuerdo a su mercado pueden ser también exportables por el país, a precios superiores que óxido de molibdeno o el concentrado de molibdeno <sup>[5]</sup>. A continuación se presenta una tabla que da cuenta de las exportaciones que ha tenido el molibdeno y los compuestos en base a este mineral en los últimos 10 años.

Tabla 1: Valor de las exportaciones de molibdeno según años (en millones de dólares FOB)

Año	Óxido de molibdeno	Ferromolibdeno	Trióxido de molibdeno	Concentrados de molibdeno	Total de molibdeno
1997	189,2	35,2	26,6	12,1	263,1
1998	169,4	20,2	27,6	13,8	231,0
1999	146,3	15,5	14,0	5,4	181,2
2000	146,1	10,3	19,7	22,3	198,4
2001	127,9	11,2	23,9	35,7	198,7
2002	190,1	16,0	19,4	39,0	264,5
2003	238,4	36,2	27,9	71,3	373,8
2004	777,2	141,6	103,0	463,3	1485,1
2005	1715,3	460,8	221,9	1100,1	3498,1
2006	1349,4	547,8	243,9	873,6	3014,7
2007	1703,6	694,0	238,6	1382,6	4018,8

Fuente: www.ine.cl

Este aumento en las exportaciones de los diferentes productos obtenidos en base al molibdeno, está fuertemente ligado al aumento que ha tenido el valor de estos compuestos en los últimos años como lo muestra el siguiente gráfico.

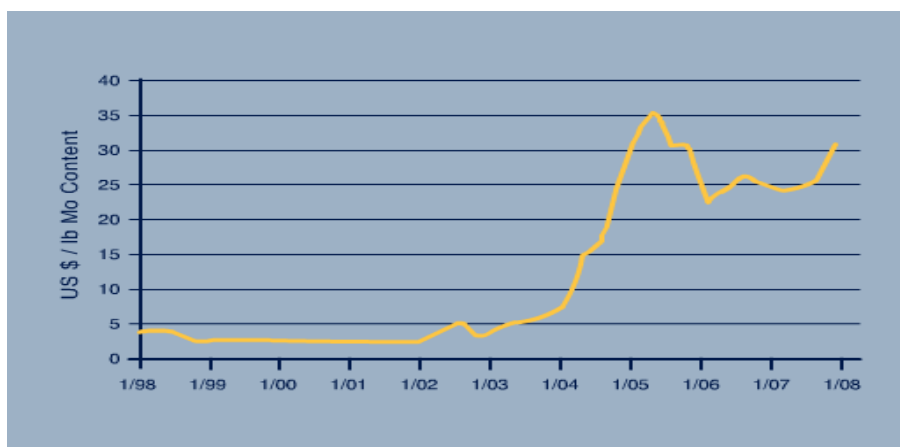


Ilustración 1: Precio de tostado concentrado de molibdenita

Fuente: www.ine.cl

Por otro lado la alta demanda de los últimos años se explica principalmente por el crecimiento industrial de los países asiáticos y en menor medida Europa y EE.UU. Según datos del INE, las exportaciones de molibdeno en el año 2007 se destinaron principalmente a Holanda, Japón y Estados Unidos que concentraron el 68,8% (2.766,8 millones de US\$ FOB) <sup>[5]</sup>.

En estos países se concentra la mayor producción de acero para consumo interno, lo que explica el alto consumo de molibdeno en ellos. En la figura N°2 se presenta la el consumo de molibdeno para su uso final.

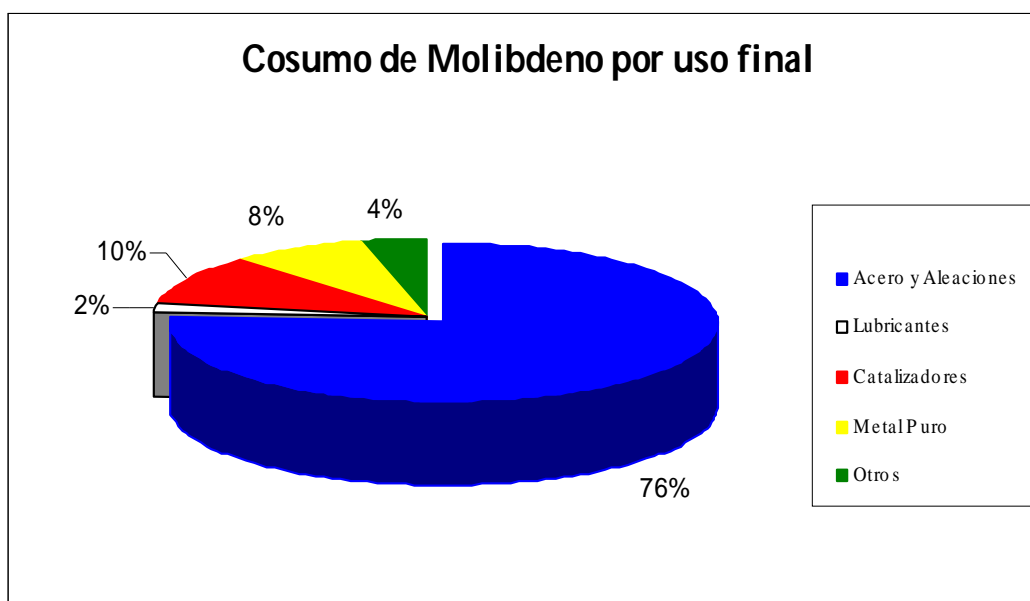


Ilustración 2: Consumo de molibdeno por uso final

En este favorable escenario, el país y la minería chilena han puesto en marcha diferentes recursos y estrategias para darle un valor agregado al molibdeno explotado en los diferentes yacimientos del país. Un ejemplo de esto es el desarrollo del proyecto FONDECYT “Diseño, termodinámica y cinética de nuevos procesos de separación y de producción de compuestos de molibdeno a escala de laboratorio”, iniciado el año 2006 bajo la dirección del profesor Jesús Casas, que dentro de sus objetivos está determinar la especificación termodinámica de diversas soluciones acuosas de molibdeno de interés industrial.

Bajo esta idea, el siguiente trabajo de tesis pretende incorporar un nuevo conocimiento sobre esta materia, además la posibilidad de industrialización de un producto derivado del molibdeno como lo es el molibdato de cobre.

Para la obtención de molibdato de cobre se parte de soluciones ricas en cobre en este caso se partirá de sulfato de cobre por lo que es importante conocer algunas características que ayudaran a la obtención del molibdato de cobre.

Un aspecto importante es la solubilidad de este compuesto con respecto a la temperatura, para decidir a que temperatura es mejor y mas conveniente trabajar, para ello se tiene un tabal de solubilidad extraída de literatura que muestra las diferentes concentraciones de soluto( $\text{CuSO}_4$ ) a la cual se debe trabajar para 100 [g] de solución.

Tabla 2: Tabla de solubilidad del sulfato de cobre

Tabla de Solubilidad							
gramos de soluto/ 100 gramos de solución							
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Sulfato de Cobre	14,3	17,4	20,7	25	28,5	33,3	40

### ***1.1 Molibdeno en la industria química y sus usos***

El empleo del molibdeno en el campo químico es más reciente, pero el crecimiento de su uso, muestra un desarrollo dinámico más rápido que otros elementos. Se estima que en los últimos veinte años el crecimiento del uso de este metal en este tipo de industria ha tenido un crecimiento cercano al 1500% <sup>[6]</sup>.

La química del molibdeno, posee una gran versatilidad gracias sus estados de oxidación (-II) a (VI), esto le permite tener la capacidad de formar compuestos con la mayoría de los elementos inorgánicos y orgánicos. Esta condición hace que el molibdeno tenga una gran cantidad de aplicaciones y un gran potencial para formar nuevos y variados compuestos. Un ejemplo conocido y claro es el uso del disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) como un importante catalizador industrial <sup>[7]</sup>.

Dentro de los principales usos que posee el molibdeno y los compuestos formados en base a este mineral, los más importantes en el área química son como: catalizador, pigmentos, lubricantes, reactivos químicos, productos farmacéuticos y como estimulantes en agricultura.

**Catalizadores:** en este tipo de compuestos en base a molibdeno tiene importantes en la industria petroquímica y en las industrias de plásticos. En la industria del petróleo este tipo de catalizadores, principalmente molibdatos, permite una refinación más económica y además contribuye a un entorno mas seguro mediante la reducción de emisiones de azufre. Dentro los catalizadores en base a molibdeno, el molibdato de cobre comienza tener espacio por las propiedades que el otorga el Cu<sup>[7]</sup>. En general los catalizadores de molibdeno tienen buen rendimiento y resistencia a ciertas sustancias que actúan como veneno sobre el catalizador como el azufre y el nitrógeno; es por estas características, que este tipo de catalizadores resulta ser bastante barato.

**Inhibidores de la corrosión:** El molibdato de sodio ha sido utilizado por largos años para al inhibición de la corrosión en aceros templados, son usados por su baja toxicidad y por su menor agresividad sobre aditivos orgánicos que también son utilizados para inhibir le efecto de la corrosión<sup>[7]</sup>. Por otro lado existe pigmentos que inhiben la corrosión, sobre todo molibdato de zinc, pero también molibdatos de calcio y estroncio, se utilizan comercialmente en las pinturas.

**Molibdeno productos químicos en la agricultura:** el molibdeno es un elemento esencial para las plantas y los animales. Es esencial para que la enzima nitrogenasa catalice la conversión de nitrógeno atmosférico a amoníaco, por lo que el molibdeno y algunos molibdatos es usado en la fabricación de abonos <sup>[7]</sup>.

## 1.2 Proceso productivo del molibdato de cobre

En general las reacciones de obtención de molibdato de cobre son a partir de soluciones acuosas, en especial el proceso que se estudiará en esta tesis parte de soluciones de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  las concentraciones que se usan van desde 0,5 a 1M. El proceso se llevar a cabo a temperatura ambiente por facilidad de trabajo y manipulación de las soluciones.

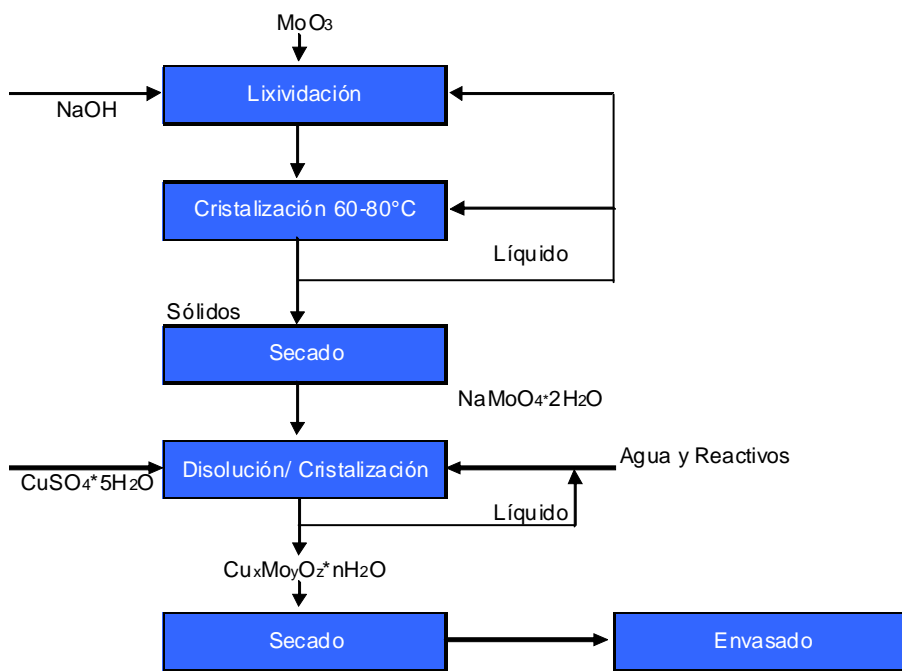


Ilustración 3: Proceso productivo del molibdato de cobre.

El proceso originalmente comienza con la formación del molibdato de sodio, pero como éste no es motivo del estudio este compuesto se comprara ya formado y el proceso comenzara de la etapa disolución, en dicha etapa se lleva a cabo se prepara una solución de molibdato de sodio saturada y una solución de  $\text{CuSO}_4$  que sea alrededor del 23% másico de soluto (solubilidad del sulfato de cobre a  $25^\circ\text{C}$ ). Luego se coloca la solución de molibdato de sodio en agitación y se agrega lentamente el sulfato de cobre. Una vez terminada esta etapa el producto se filtra y se lava lo sólidos con acetona y se secan a  $70^\circ\text{C}$  para obtener los cristales.

El producto que se obtiene presenta el siguiente aspecto:

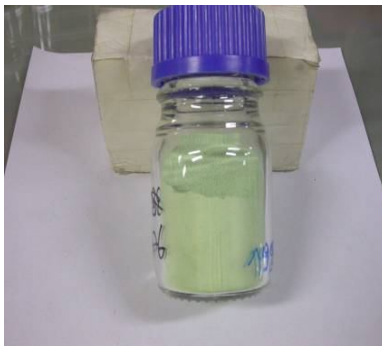


Ilustración 4: molibdato de cobre

### 1.3 Materias primas

Las materia primas a utilizar en este proceso son el molibdato de sodio y el sulfato de cobre pentahidratado.

- Sulfato de cobre pentahidratado<sup>1</sup> ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ): es una sal de color azul, que en su forma anhidrica ( $\text{CuSO}_4$ ) es de color blanca. De hecho el color azulado de esta sal se debe a la presencia de moléculas de agua en su estructura cristalina. En la ilustración 4 y 5 se observa la estructura de esta sal.



Ilustración 5: cristal de sulfato de cobre  
Fuente:Wikipedia

---

<sup>1</sup> En algunas partes del texto se utilizará simplemente la nomenclatura de sulfato de cobre para referirse a este compuesto.

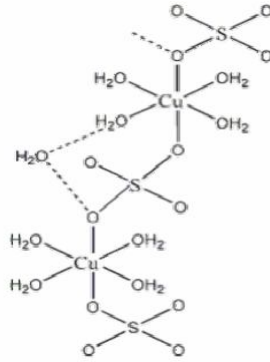
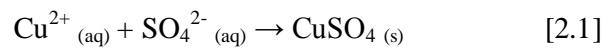


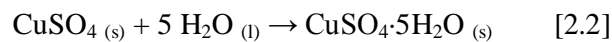
Ilustración 6: Estructura cristalina del sulfato de cobre  
Fuente:Wikipedia

Su formación es posible de mediante precipitación de cobre y ion sulfato y la posterior hidratación del producto obtenido en el proceso anterior.

Precipitación:



Hidratación:



- Molibdato de Sodio: es un compuesto formado en base a una cristalización entre el trióxido de molibdeno y el hidróxido de sodio. Es ampliamente utilizado como inhibidor de corrosión para metales ferrosos en sistemas de agua; es un inhibidor anódico muy efectivo a bajas concentraciones, seguro ambientalmente, activo en un amplio rango de pH y sinérgico en medios oxidantes. <sup>[8]</sup> La industria agrícola también lo usa como fertilizante. Las siguientes ilustraciones muestran el producto en su forma y estructura.

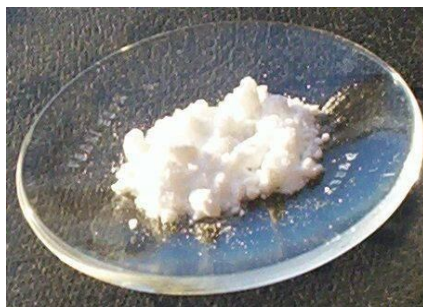


Ilustración 7: Cristal de molibdato de sodio.  
Fuente:Wikipedia



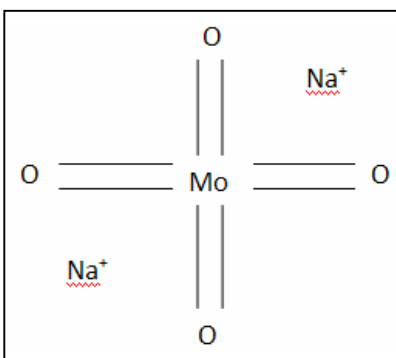


Ilustración 8: Estructura atómica del molibdato de sodio  
Fuente:Wikipedia

El molibdato de sodio es formado por el método de hidratación, sin embargo la forma más común y conveniente es la síntesis realizada por la disolución de  $\text{MoO}_3$  en hidróxido de sodio a  $50\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$  y cristalizar el producto filtrado<sup>[8]</sup>.



#### 1.4 *Cristalización*

Dentro de los procesos que se llevan a cabo, en la formación de molibdatos de cobre, uno de los más importantes es la cristalización del producto. La eficiencia de este proceso tiene una fuerte repercusión en la calidad del producto final. La idea es obtener un molibdato de cobre perfectamente cristalino, de esta manera su valor puede ser el más alto.

La cristalización es una operación de transferencia de materia en la que se produce la formación de un sólido (cristal o precipitado) a partir de una fase homogénea. Principalmente, tiene lugar en dos etapas. La primera de ellas consiste en la formación del cristal y recibe el nombre de nucleación. La segunda corresponde al crecimiento del cristal. El potencial impulsor de ambas etapas es la sobresaturación, de forma que ni la nucleación ni el crecimiento tendrán lugar en una solución saturada o insaturada<sup>[9]</sup>.

En relación con otras operaciones de separación se muestran algunas ventajas y desventajas de este proceso:

**Ventajas:**<sup>[9]</sup>

- El factor de separación es elevado (producto casi sin impurezas). En bastantes ocasiones se puede recuperar un producto con una pureza mayor del 99% en una única etapa de cristalización, separación y lavado.
- Controlando las condiciones del proceso se obtiene un producto sólido, constituido por partículas discretas de tamaño y forma, prácticamente listos para ser directamente empaquetado y vendido (el mercado actual reclama productos con propiedades específicas).
- Necesita menos energía para la separación que otros métodos empleados como la destilación; y puede realizarse a temperaturas relativamente bajas.

**Desventajas:**<sup>[9]</sup>

- En general, no se puede purificar más de un componente ni recuperar todo el soluto en una única etapa. Es necesario equipo adicional para retirar el soluto restante de las aguas iniciales.
- La operación implica el manejo de sólidos, con los inconvenientes tecnológicos que esto conlleva. En la práctica se usa una secuencia de procesado de sólidos, que incluye equipos de cristalización junto con otros de separación sólido-líquido y de secado.

Existen diferentes tipos de cristalizadores, dependiendo el proceso y la manera de llevar a cabo la sobresaturación y del producto deseado. La decisión de cual cristizador tomar es crucial en el diseño de este tipo de procesos.

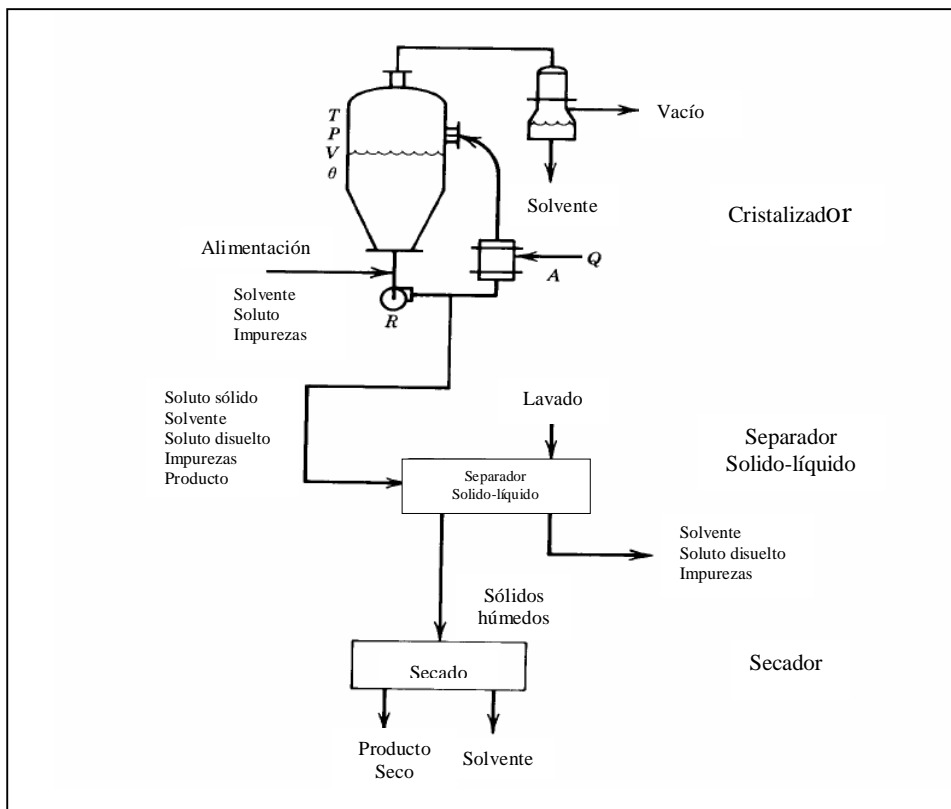


Ilustración 9: Esquema de un proceso completo de cristalización  
 Fuente: [www.textoscientíficos.com](http://www.textoscientíficos.com)

## **2 Objetivos**

### ***2.1 Objetivo general***

- Realizar el diseño conceptual de un proceso para la producción de molibdatos de cobre.

### ***2.2 Objetivos específicos***

- Determinar condiciones de síntesis de los molibdatos de cobre.
- Estudiar la cinética de la cristalización de estos molibdatos.
- Realizar una ingeniería de perfil enfocada en el proceso productivo, el mercado y el uso industrial del los molibdatos de cobre.

### ***2.3 Metodología***

Con el fin de cumplir todos los objetivos propuestos se propone un trabajo centrado principalmente en los siguientes puntos:

Una búsqueda detallada de información en libros, revistas, páginas Web y publicaciones de interés para la producción de molibdatos metálicos especialmente molibdato de cobre.

Estudio del proceso y del mecanismo de producción de este tipo de molibdatos, con el fin de tener los conocimientos sobre solubilidad del sulfato de cobre, saturación y cristalización necesarios para la etapa de experimentación práctica.

En la parte experimental se desea determinar buenas condiciones de síntesis de los molibdato de cobre para ello se mide la temperatura y el pH, también se pretende

variar las concentraciones de las soluciones de sulfato de cobre, partiendo de concentraciones de las cuales ya se han obtenido resultados positivos.

Para el estudio de la cinética se tomaran muestras a diferentes tiempos para ir formando una curva que muestre el comportamiento cinético de la cristalización de molibdato de cobre.

Una vez que se tienen los datos experimentales se pasa a la etapa de análisis de los mismos, teniendo en cuenta que con estos datos se realizará el escalamiento de este proceso realizado en laboratorio hacia un proceso industrial desarrollado en una ingeniería de perfil.

Desarrollo de la ingeniería de perfil para la producción de molibdato de cobre. Dentro de esta se realizaran balance de masa y de energía para el proceso de producción de este compuesto, además de un estudio de mercado del producto y los posibles usos industriales que estos representan.

### 3 Diseño del proceso

La producción de molibdatos de cobre es un proceso que en estricto rigor se inicia con la obtención del trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ), pero como ya se ha señalado, en este trabajo de título sólo se analizará y se diseñará el proceso desde la preparación de disoluciones y posterior cristalización, hasta el secado del producto, lo que resume y simplifica el proceso a una etapa de cristalización completa.

Para el diseño de un proceso de cristalización se debe tener una serie de consideraciones o conocimientos previos, por lo cual es necesario plantear y definir algunos aspectos previos a la elección de un determinado equipo y método de operación. Es importante plantear:

- Balances de materia del sistema.
- Balances de energía del sistema.
- Diagrama de operación y curva de equilibrio.
- Cinéticas de nucleación.
- Cinética de crecimiento.<sup>[10]</sup>

Los dos primeros balances sirven como criterios de decisión para definir el método de operación que tendrá el cristalizador y al tipo de equipo a utilizar. Con los estudios cinéticos señalados en los dos últimos puntos, se definen las dimensiones del cristalizador, el tiempo de residencia en el equipo y también hacer un pronóstico sobre la calidad final del producto.

La solubilidad del molibdeno es un factor relevante a la hora de decidir condiciones de operación del proceso, además es una buena referencia para poder conocer algunas propiedades del molibdato de cobre. El proceso que se desea implementar es a temperatura ambiente (cerca  $25^\circ\text{C}$ ) y controlando el pH, por lo que es importante conocer la solubilidad que presenta, a esta temperatura, molibdeno en relación con el pH.

A continuación se presenta un gráfico que muestra el comportamiento de molibdeno, en relación a concentración versus pH. La curva fue realizada en base a

datos de pruebas previas realizadas en el laboratorio de hidrometalurgia de la universidad (Anexo 10.1). El solvente utilizado para este estudio es el hidróxido de sodio (NaOH) y se trabajó a temperatura aproximada de 20-22°C.

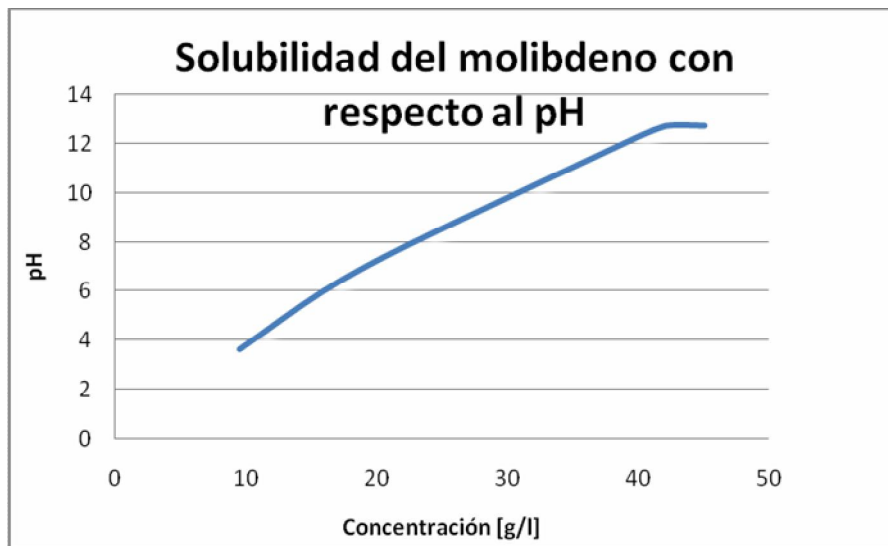


Ilustración 10: Solubilidad experimental del molibdeno con respecto al pH

La elección del equipo a utilizar, en este caso el cristizador, es de radical importancia en el proceso productivo. Actualmente se conocen al menos seis técnicas de cristalización, basadas principalmente en el modo de producir la sobresaturación en el sistema. Entre ellas las más utilizadas son: sobresaturación por enfriamiento o calentamiento, esta técnica utiliza la relación solubilidad temperatura que presentan las disoluciones; por evaporación del solvente, se utiliza cuando la solubilidad no varía fuertemente con la temperatura; cristalización al vacío, se realiza un enfriamiento flash debido a una evaporación adiabática del disolvente, este método funciona bien si la solubilidad depende fuertemente de la temperatura; y precipitación por mezcla o reacción química, aquí precipita el producto sólido como resultado de la reacción química entre los líquidos y/o gases <sup>[10]</sup>.

Existen otras clasificaciones para los procesos de cristalización y para los cristalizadores mismos, que tiene relación con otros criterios, y que también ayuda en la decisión de escoger el mejor proceso.

Entre ellos se destaca el que tiene como criterio el modo de operación. Se basa en que tipo de operación se va a utilizar, es decir, discontinua o batch, semi-continuo o continuo. El procesamiento discontinuo permite un diseño más simple, pero necesita un mayor control para conseguir la distribución de tamaños de cristales deseada. Con el procesamiento continuo se obtienen grandes producciones. Esta clasificación resulta de especial utilidad desde el punto de vista teórico, para el tratamiento analítico y la modelación matemática de los cristalizadores.

Para diseño del proceso en estudio se escoge la precipitación por reacción química, pues este sistema, es el que mejor representa las condiciones en las cuales se desea llevar a cabo la producción del molibdato de cobre y el modo de operación será batch pues no se producirán grandes cantidades de producto.

### ***3.1 Diagrama de bloques***

En el diagrama de Bloques que se encuentra en la sección 6.2 (pág. 40) de este trabajo, allí se muestra el esquema que representa al proceso completo que llevará a cabo la cristalización del molibdato de cobre. A pesar de que en la actualidad existen cristalizadores que son capaces de desarrollar todo el proceso ellos mismos, el filtrado y secado del producto sólido, se consideran operaciones separadas de la cristalización, esto con el objeto de poder tener un mayor control de estas etapas finales y del proceso en general, sin embargo las mayores precauciones siempre van enfocadas al correcto funcionamiento del cristalizador.

#### ***3.1.1 Insumos***

- Sulfato de cobre pentahidratado.
- Molibdato de sodio.
- Agua desionizada.

#### ***3.1.2 Equipos***

- Cristalizador.
- Filtro al vacío.
- Secador.



### 3.1.3 Descripción del proceso

El proceso cuenta principalmente con cuatro etapas sencillas, que van desde la preparación de las soluciones madre, hasta el secado del polvo o cristal de molibdato de cobre.

**Preparación de soluciones:** la primera parte del proceso consiste en formar las soluciones saturadas de molibdato de sodio y de sulfato de cobre, cuyas concentraciones son 240[g/L] y 200[g/L] respectivamente. Las concentraciones utilizadas para saturar estas soluciones son obtenidas de trabajos anteriores relacionados con la síntesis de molibdato de cobre <sup>[11]</sup>.

La solución de sulfato de cobre puede ser preparada con anterioridad al proceso y es almacenada en un estanque, desde el cual será bombeada al cristalizador donde se mezclará con la otra solución madre.

Por su parte la solución de molibdato de sodio debe ser preparada en el momento de realizar el batch, pues esta solución es más inestable, y posteriormente es depositada en el cristalizador donde se mezcla con la solución de sulfato de cobre.

**Cristalización:** se llevará a cabo en condiciones muy manejables, principalmente lo la temperatura, que se trabaja a 25°C, por lo que la saturación necesaria para producir la cristalización, solamente es lograda por la reacción que ocurre entre las soluciones madres. El pH de operación se encuentra en un rango más bien ácido cuyos valores van entre 3 y 6, dependiendo de cuál de las dos soluciones madre sea depositada primero en el cristalizador. Sin embargo para este trabajo se decide operar ingresando la solución de molibdato de sodio en primer lugar al cristalizador.

La reacción se lleva a cabo por un tiempo de 3 horas, donde alcanza a reaccionar en forma eficiente la totalidad del molibdato con el cobre, para dar lugar al compuesto en estudio.

**Filtración al vacío:** el producto obtenido de la cristalización es llevado a una filtración al vacío para poder separarlo del solvente que acompaña a los cristales de molibdato de cobre. La solución sólido-líquido se hace pasar por una membrana porosa en la cual quedan retenidos los sólidos, producto de la diferencia de presión que existe entre ambos lados de dicha membrana. Como el proceso será batch, se utilizará una filtración discontinua. Se piensa en utilizar un filtro de placas para recuperar el sólido en suspensión proveniente de la cristalización.

**Secado:** con esta etapa se completa el proceso principal de producción de molibdato de cobre. El secado se realizará en forma de lecho fluidizado. Este método ofrece ventajas importantes sobre los demás métodos de secado de los materiales granulados o en polvos, debido a su bajo costo de construcción, fácil operación y alta eficiencia térmica. El secador de lecho fluidizado opera por convección y calentamiento directo. Se realizarán lotes de mediana escala de producción (entre 50 y 1000 kg/batch) para lograr la cantidad deseada de molibdato de cobre. Este tipo de secado tiene además como ventajas que permite una mayor facilidad en el transporte de los materiales, altas velocidades de intercambio de calor con una gran eficiencia térmica y a la vez evita el sobrecalentamiento de las partículas <sup>[12]</sup>.

### 3.2 *Diagrama de flujos*

El diagrama se basa fundamentalmente en las etapas descritas en el diagrama de bloques y los antecedentes allí expuestos (ver sección 6.5, pág. 43).

Con el objetivo de facilitar la comprensión de este esquema se muestran varios flujos en el proceso, y los instrumentos que se utilizan van numerados de acuerdo al flujo que están procesando o transportando. Sin embargo el proceso y en especial el diagrama confeccionado, se podría definir en tres corrientes o partes principales, la primera que involucra a los flujos 1, 2, 3 y 4, tienen relación con la preparación de las soluciones y/o licor madre del proceso y su transporte hacia el cristalizador. Luego se aprecia la zona que va desde el cristalizador hasta la salida del secador, que involucra los flujos 5, 6, 7 y 8, que es toda la zona donde ya se obtiene una solución de molibdato de cobre y su tratamiento para la obtención del producto sólido. Por último también aparece una sección que representa el flujo de agua que se necesitará para el lavado del cristalizador y del resto de los equipos después de cada batch.

Se sabe que el equipo que necesita mayor control es el cristalizador, pues en este proceso, es de vital importancia que este equipo esté funcionando correctamente. Cualquier complicación con este equipo repercute directamente en el producto final, tanto en su calidad como en su cantidad; es por eso que se le colocan sensores de pH, nivel y temperatura para poder contralar el proceso de manera eficiente.

### 3.3 *Balances de masa*

Se calculan por estequiometría las cantidades másicas a utilizar de sulfato de cobre y de molibdato de sodio. Para ello se utiliza la siguiente reacción química:



Hay que señalar que la ecuación [4.1] es una ecuación global del proceso de obtención de molibdato de cobre, es decir, incorpora todas las etapas del proceso. En base a esta ecuación se puede decir que por 1 [mol] de materia prima (ya sea

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) se obtiene 1 [mol] de molibdato de cobre. Así calculando los pesos moleculares de cada compuesto, se puede determinar, de manera arbitraria, la cantidad de molibdato requerida o en base a esto la cantidad de materia prima requerida.

Se toma como base arbitraria una producción de 1 [kg/día] de molibdato de cobre. En base a esto y conociendo los pesos moleculares de cada compuesto presente en la ecuación [4.1] ese puede calcular lo que se necesita:

$$\text{PM} (\text{Na}_2\text{MoO}_4) = 241,95 \text{ [g/mol]}$$

$$\text{PM} (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,68 \text{ [g/mol]}$$

$$\text{PM} (\text{CuMoO}_4) = 223,50 \text{ [g/mol]}$$

Con la proporción molar de las dos materias primas están en proporción 1:1, para producir 1[kg] de molibdato de cobre se necesitan 1,036 [kg] de molibdato de sodio y 1,069 [kg] de sulfato de cobre pentahidratado.

Para determinar la cantidad de agua que se necesita en el proceso, se debe partir de la idea de tener disoluciones saturadas, de manera de poder llevar a cabo la cristalización. Por trabajos previos, se conocen ciertas concentraciones que presentan saturación a temperatura ambiente (cercana a los 25 °C), temperatura a la cual se pretende desarrollar el proceso. Estas concentraciones son: 240 [g/L] para la de molibdato de sodio y 200 [g/L] para la solución de sulfato de cobre.

De acuerdo a los cálculos másicos anteriores para lograr estas concentraciones necesitamos disolver el molibdato de sodio en 4,486 L de agua y para el sulfato de cobre se necesitan 5,585 L.

Sin embargo se decide trabajar con exceso de un 50% de solución de sulfato de cobre, esto permite que el producto se forme de mejor manera, porque el molibdeno en solución tiene cobre en exceso y las partículas de este mineral no deben competir entre ellas por átomos de cobre.

En total se necesitan 20.687,5 [L/día] de agua para el proceso.

### ***3.4 Balance de energía***

El balance está enfocado en aquellos equipos más importantes del proceso y principalmente a aquellos que consuman una mayor cantidad de energía. La mayoría de los equipos que son estudiados funcionan en base a energía eléctrica, con excepción del secador, que utiliza un flujo de gas para el calentamiento y secado de las partículas. El consumo total del proceso será estimado y calculado, posteriormente se le aplicara una evaluación económica de acuerdo al tipo de energía que se utiliza.

En este proceso, es muy difícil realizar una integración energética, porque las energías utilizadas son muy poco recuperables en forma directa. Por otro lado el proceso opera casi en su totalidad a temperatura ambiente, por lo que tampoco se cuenta con flujos donde hay que calentar o enfriar, y que en su eventualidad se podría utilizar la energía presente en ellos.

De acuerdo al balance de masa se estima la capacidad que debe tener cada equipo, tomando en consideración además que se realizaran dos batches por día, luego se cotizarán equipos que cumplan con las características requeridas y se asume el valor de potencia que en ellos se especifican por catálogo. En el caso que no se encuentre algún equipo con las condiciones necesarias se utilizará material bibliográfico para estimar su consumo energético.

En el caso del secador no se encontró uno que cumpliera satisfactoriamente con lo calculado, en base a la producción deseada de molibdato de cobre, por lo que para conocer y estimar el consumo energético de este equipo se utiliza apoyo bibliográfico.

## 4 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental del presente trabajo se dividió principalmente en tres etapas ligadas entre sí. Estas etapas fueron: preparación de las soluciones, obtención del molibdato de cobre y análisis de difracciones.

Para el éxito de la experiencia, es necesario llevar a cabo cada fase experimental con la mayor precisión posible, independiente de los resultados que se obtienen.

### 4.1 Preparación de Soluciones

Esta etapa consiste en preparar las soluciones con las sales sulfato de cobre y molibdato de sodio, que se utilizarán como materia prima para la formación del molibdato de cobre.

Para obtener cristales de una disolución es conveniente trabajar con ella saturada. Esta situación se usó con ambas sales.

Existían antecedentes previos sobre la concentración de saturación de estas disoluciones a temperatura ambiente. Se realizó la comprobación de dichos valores preparando soluciones hasta llegar a su punto máximo de solubilidad. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3: Concentración de saturación para  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a temperatura ambiente

Compuesto	Concentración de saturación [g/L]	Temperatura [°C]
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200	25
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	240	25

Estas concentraciones no son cambiadas a lo largo del trabajo experimental, las variables que se manipulan son: el volumen y/o cual de las dos disoluciones se adiciona en forma de goteo a la otra.

Las experiencias en el laboratorio utilizaban, en su mayoría, 100 cm<sup>3</sup> de una solución saturada de sulfato de cobre y 20 a 50 cm<sup>3</sup> la solución saturada en molibdato de sodio.

## **4.2 *Diseño actividades***

### **4.2.1 *Síntesis de molibdato de cobre***

Se desarrollaron varias experiencias para obtener las mejores condiciones de síntesis de estos molibdatos, de esta manera, si es posible, extrapolar estas condiciones en el diseño del proceso productivo y en futuras experiencias de estudio cinético de la reacción.

#### **4.2.1.1 *Experiencia 1: Velocidad de goteo***

##### *Objetivo:*

Realizar experimentos en donde se varíe la velocidad de goteo (o flujo) con la que se agrega la solución de molibdato de sodio sobre la solución de sulfato de cobre, de esta manera poder ver si este parámetro tiene alguna incidencia en el producto final y de ser así encontrar la velocidad a cual se obtiene un producto más cristalino.

##### *Metodología y procedimiento:*

Se desarrollan 3 experimentos que parten con idénticas condiciones tanto en la preparación de las soluciones como en la ejecución, variando únicamente la velocidad de goteo del titulador. Se utilizan tres velocidades de goteo: 1,1 baja, con velocidad de goteo  $\leq 20$  [gotas/min] (0.5 [cm<sup>3</sup>/min]); 1,2 media, entre 20 y 40 [gotas/min] (0,5-1 [cm<sup>3</sup>/min]), y 1,3 alta, velocidad de goteo  $\geq 40$  [gotas/min].

Se colocó la solución de sulfato de cobre saturada (200 [g/L]) en un vaso precipitado y constantemente agitado mediante un agitador magnético.

Posteriormente se coloca la solución de molibdato de sodio saturada también (240 [g/L]) en el titulador y se comienza a agregar sobre el sulfato de cobre a la velocidad de goteo que sea correspondiente de acuerdo al experimento que se este realizando. Se lleva registro de temperatura y pH con respecto al tiempo.

#### **4.2.1.2 Experiencia 2: Velocidad de agitación magnética**

##### *Objetivo:*

Realizar experimentos en donde se varíe la velocidad de agitación magnética dentro del vaso precipitado que actúa de reactor (en este caso cristalizador), de esta manera poder ver si este parámetro tiene alguna incidencia en el producto final y de ser así encontrar la agitación más adecuada para la obtención de un producto más puro.

##### *Metodología y procedimiento:*

Se desarrollan 3 experimentos que parten con idénticas condiciones que en la experiencia 1. De acuerdo a las especificaciones del equipo utilizado, el agitador posee una potencia entre 50/60 [Hz], con lo cual alcanza rangos de velocidad entre 100 y 500 [rpm]. Ahora se utilizan tres agitaciones diferentes: 2.1 baja (100 [rpm]), 2.2 media (260 [rpm]) y 2.3 alta (420 [rpm]).

Se coloca la solución de sulfato de cobre saturada (200 [g/l]) en un vaso precipitado y constantemente agitado mediante un agitador magnético, a las velocidades anteriormente señaladas. Posteriormente se coloca la solución de molibdato de sodio saturada también (240 [g/l]) en el titulador y se comienza a precipitar sobre el sulfato de cobre a la velocidad de goteo alta (de acuerdo a experiencia 1). Se lleva registro de temperatura y pH con respecto al tiempo.

#### **4.2.1.3 Experiencia 3: Partir de un pH más cercano a 7**

##### *Objetivo:*

Realizar experimentos en donde se comience en el otro lado de la curva de pH permitida para el precipitado de molibdato de cobre. Los rangos según literatura en los cuales es posible precipitar esta sal se encuentra entre 3-6.5 de pH. En las



experiencias anteriores solo se trabajó en la parte más acida de este rango, se pretende ahora trabajar en el otro extremo y ver si este esto tiene alguna incidencia en el producto final.

*Metodología y procedimiento:*

Se desarrolla 1 experimento y para lograr trabajar en rangos de pH cercanos a 7, se invirtieron las posiciones de las soluciones, es decir, ahora es el molibdato de sodio el que se coloca en el vaso, también agitado magnéticamente, y el sulfato de cobre en el titulador. Éste último se agrega a la solución de molibdato de sodio con una velocidad de goteo alta. La velocidad de agitación es media. Se lleva registro de temperatura y pH con respecto al tiempo.

**4.2.2 Estudio cinético del proceso**

Se realizan algunas pruebas para ver monitorear y analizar el crecimiento y formación de molibdato de cobre, basados en los resultados de la parte anterior se efectúan un proceso más largo con cantidades más grandes de solución, pero manteniendo las concentraciones.

*Objetivo:*

Determinar una curva que permita conocer el tiempo óptimo que la reacción deba permanecer dentro del cristalizador, de manera de obtener un producto de mejor calidad y si es posible una mayor cantidad del mismo. Por otro lado, si es posible, se pretende conocer de modo parcial la velocidad y la forma de crecimiento de los cristales de molibdato de cobre.

*Metodología:*

Se preparan 100 [ml] de ambas soluciones iniciales, es decir, de molibdato de sodio y sulfato de cobre, en las concentraciones ya establecidas; se inicia la reacción con la mezcla completa de ambas soluciones y se comienza la toma de muestras a diferentes tiempos: 5, 15, 30, 60, 120 [min]. Posteriormente cada muestra fue llevada a filtración al vacío y a secado a 70°C, por un mínimo de 24 horas.

### **4.3 Obtención del molibdato de cobre**

Las cantidades a utilizar vienen dadas por el cálculo de balance de masa realizado en el capítulo anterior, basados en la ecuación [4.1], estas cantidades se ajustan a las condiciones de laboratorio, lugar donde se desarrolla el trabajo experimental.

Se trabajó siempre a temperatura ambiente, cercana a los 25°C. Se preparan las disoluciones en las concentraciones estipuladas y se comienza el proceso. Generalmente es el sulfato de cobre el que se deposita en un vaso precipitado, en donde la solución se mantiene constantemente agitada mediante agitador magnético. El molibdato de sodio es colocado en un titulador, que actúa como regulador de velocidad de adición hacia el sulfato. Desde que cae la primera gota del molibdato, es posible apreciar la formación de  $Cu_xMo_yO_z$  y como va precipitando dentro de la solución de sulfato de cobre. Una vez que todo el molibdato de sodio se ha vertido sobre la solución de sulfato, se deja la mezcla agitando por un tiempo mayor o igual a 10 minutos. La disposición de las disoluciones puede cambiar si la experiencia a realizar lo amerita.

Luego, con el objeto de separar el sólido formado del líquido, se filtra el producto, con la ayuda de una bomba de vacío y utilizando un filtro de 0,2 micrones. Una vez formado el queque, y con el filtrado cercano a su término, se limpia el producto con un poco de acetona, aplicada directamente sobre el queque. Una vez finalizada la etapa de filtración se saca el queque y se deposita sobre un vidrio reloj.

Finalmente, el molibdato de cobre generado, se lleva a un horno por un tiempo no menor a las 24 horas, con el fin de retirar el resto de agua presente en el producto. El molibdato de cobre obtenido es llevado a difracción para su posterior análisis.

### **4.4 Análisis de resultados**

El sólido formado en las experiencias diseñadas son analizadas cualitativamente mediante difracción de rayos X y algunas muestras serán llevadas a un posterior análisis químico para un análisis cuantitativo por especie presente en las muestras.

## **Difracción de rayos X**

Las muestras son llevadas al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, donde se les aplica el barrido de luz entre los ángulos 2-80° (estándar). Se utiliza este rango de ángulo de Bragg, porque no se conoce con precisión lo que se puede encontrar en el sólido, por lo tanto este barrido estándar permite cualificar y apreciar todo lo que pueda estar presente en la muestra. El equipo genera rayos X monocromáticos a partir de Cu.

Este análisis otorga una visión más exacta de la calidad del producto formado, mediante un programa EVA®, presente en el laboratorio es posible determinar que tipos de compuestos existen en la muestra, con lo cual se logra ver la pureza del producto y también, de haberlos, sus contaminantes o impurezas. Esta herramienta no permite cuantificar el producto obtenido, solo nos indica si algún compuesto está o no presente en la muestra del producto que se analiza. El programa cuenta con una gran base de datos con la cual se puede ir comparando el perfil cristalográfico que se obtiene de la difracción de rayos X y ver si coincide con algún compuesto que se está buscando u otro que podría aparecer.

## **Análisis químico**

Para este análisis, las muestras son enviadas a un laboratorio externo perteneciente a Molymet, donde, mediante distintos métodos, las muestras son cuantificadas por especie, de acuerdo a las especificaciones señaladas en el envío de la muestra. Este tipo de análisis permite conocer la cantidad en peso de cada especie o elemento presente en la muestra, sin embargo, no indica que compuestos están formando entre sí, solo si la especie está presente y su porcentaje en relación al total de la muestra analizada. Los datos de cobre se hicieron por volumetría, los de molibdeno por gravimetría, hierro-sodio por absorción atómica, oxígeno y azufre por LECO.

## 5 Resultados

### 5.1 Preparación de Soluciones

Tabla 4: Condiciones iniciales y preparación de soluciones

	MoNaO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>
Pureza (%)	99,50	100,00
Concentración (g/L)	240,00	200,00
Volumen (cm <sup>3</sup> )	50,00	200,00
Peso Molecular (g/mol)	241,95	249,68
Masa (g)	12,06	40,00
Volumen Utilizado (cm <sup>3</sup> )	20,00	100,00

### 5.2 Síntesis de molibdato de cobre

#### 5.2.1 Experiencia 1: Velocidad de goteo

Resultados

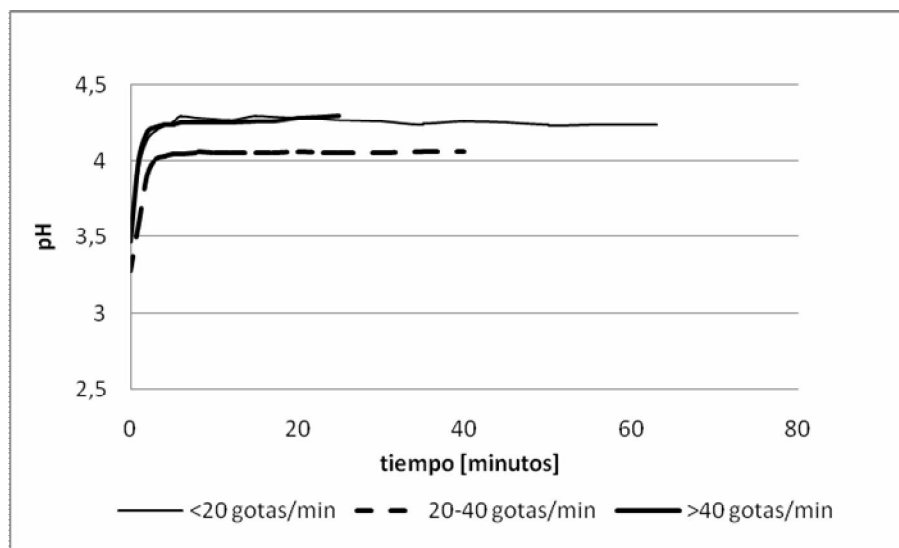


Gráfico 1: Relación tiempo-pH, para distintas velocidades de goteo

### 5.2.2 Experiencia 2: Velocidad de agitación magnética

Resultados:

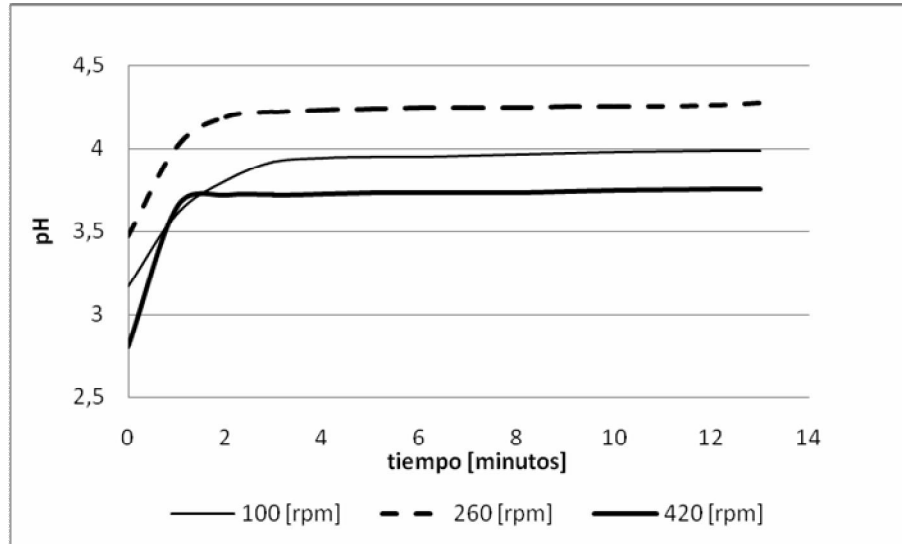


Gráfico 2: Relación tiempo-pH, para distintas velocidades de agitación

### 5.2.3 Experiencia 3: Partir de un pH más cercano a 7

Resultados:

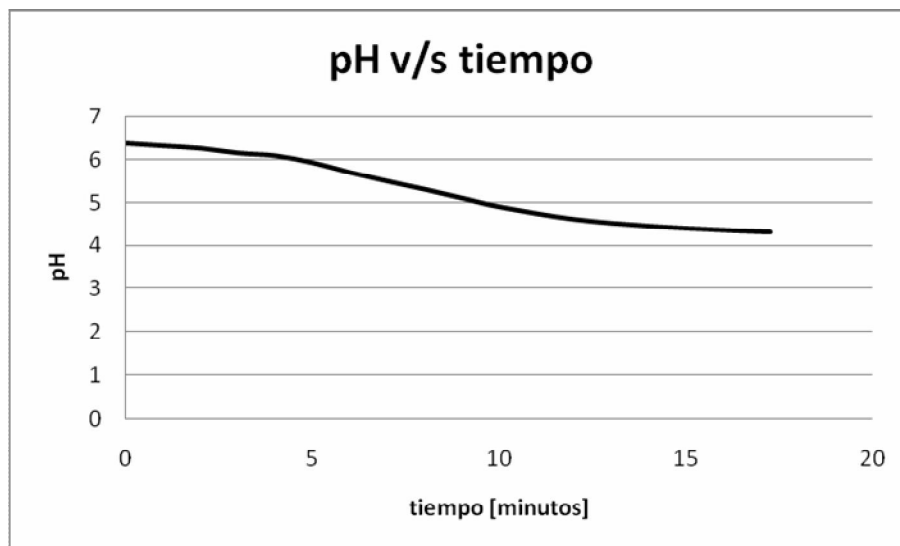


Gráfico 3: Formación de molibdato de cobre partiendo de un medio más básico

### 5.3 Estudio cinético del proceso

Con los datos obtenidos para esta experiencia (ver anexo 10.5) se confeccionó el siguiente gráfico:

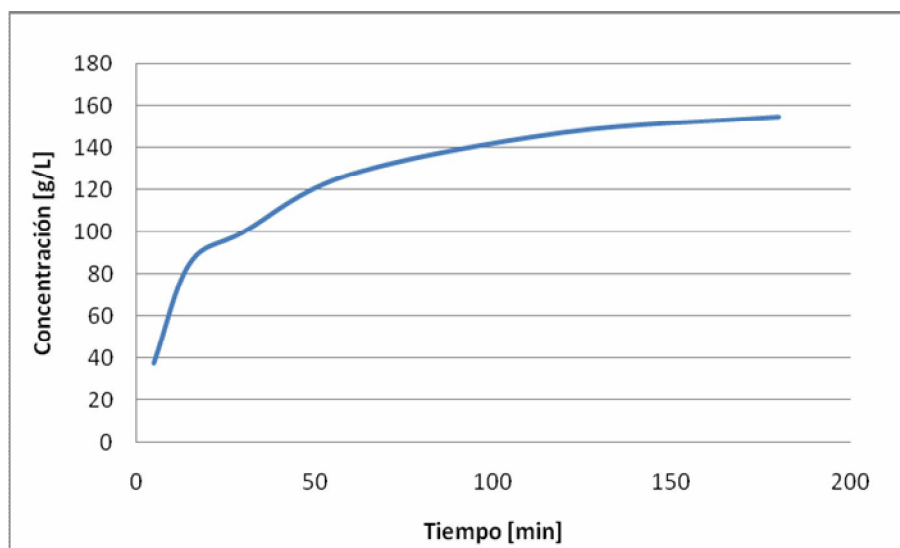


Gráfico 4: Curva de crecimiento del molibdato de cobre

### 5.4 Análisis químico

Se llevaron cuatro muestras al análisis químico.

Tabla 5: Análisis químico de distintas muestras obtenidas experimentalmente

Muestra	Cantidad [g]	% S	% Na	% Fe	% Cu	% O	% Mo
1	4,03	7,87	*	*	30,01	33,96	26,89
2	3,74	5,96	*	*	29,97	34,16	28,53
3	3,90	12,11	*	*	29,90	35,05	21,52
4	4,05	7,07	*	*	18,16	40,52	33,38

Tabla 6: cantidad porcentual en muestra dependiendo el tipo de molibdato de cobre

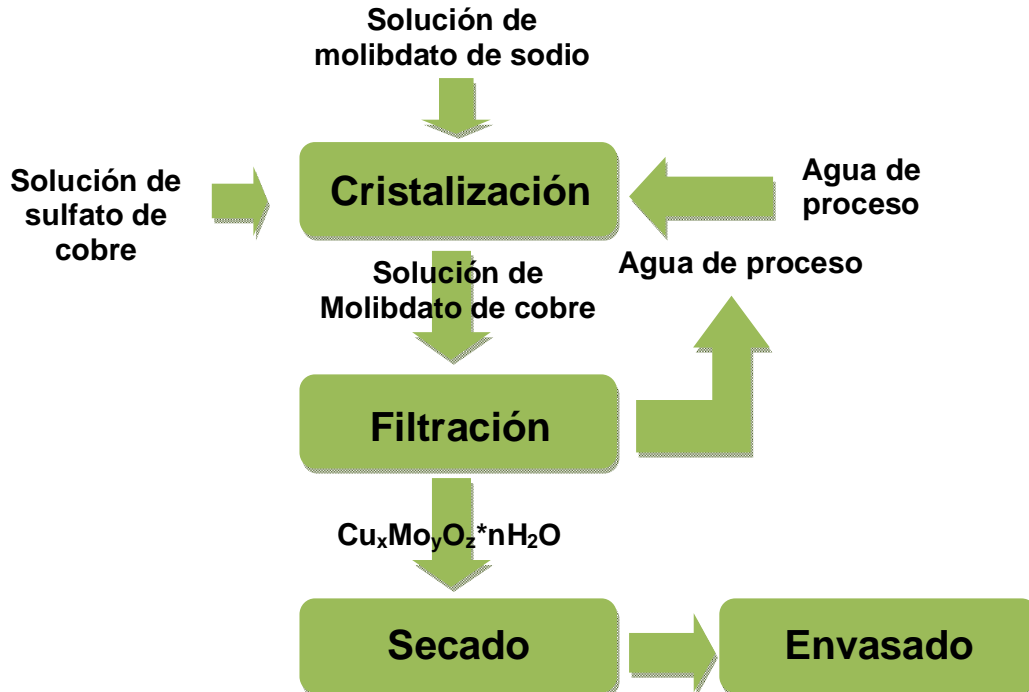
Muestra	Cantidad [g]	Porcentaje correspondiente a cada posible molibdato de cobre en la muestra [%]				
		$\text{CuMoO}_4$	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{Cu}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_{1,49}\text{Mo}_8\text{O}_{24}$	$\text{Cu}_{3,85}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
1	4,03	62,63	0,74	0,74	0,74	0,74
2	3,74	79,56	0,82	0,82	0,92	0,94
3	3,90	73,47	0,78	0,83	0,69	0,81
4	4,05	63,23	0,50	-	-	-

## 6 Diseño conceptual del proceso de producción de molibdato de cobre

### 6.1 Diagrama In-Out



### 6.2 Diagrama de bloques





### 6.3 Balance de masa

La producción mundial de molibdeno es de 145.149,56 [t/año] de las cuales Chile produce el 26%, lo que arroja una cifra cercana a los 38.000 [t/año]. Por otro lado se sabe que los productos químicos en base a este mineral ocupan un porcentaje entre el 12 y el 14%, por lo que se decidió producir una cantidad de 250 [t/año] de molibdato de cobre, cifra que representa alrededor del 0.01% de del productos químicos preparados en el mundo en base a molibdeno.

Por lo tanto el balance tanto por especie como por solución, está regido por la cantidad deseada a producir.

#### Balance por especies

Tabla 7: Balances de masa por especie

Especie	cantidad	unidad
Molibdeno	656,50	kg/día
Cobre	438,57	kg/día
Oxígeno	711,21	kg/día
Azúfre	221,32	kg/día
Sodio	193,91	kg/día
Agua	12861,10	L/día

#### Balance por soluciones

Tabla 8: Balances de masa por soluciones

Etapa	Flujo Entrada	Cantidad [L/día]	Concentración [g/L]	Flujo Salida	Cantidad [L/día]	Concentración [g/L]
Cristalización	Solución de sulfato de cobre	8611,1	200	Solución con molibdato de cobre	12861,1	80
	Solución de molibdato de Sodio	4250,0	240			
Filtración	Solución con molibdato de cobre	12861,1	80	Agua de proceso	9645,8	
				Solución con molibdato de cobre	3215,3	300
Secado	Solución con molibdato de cobre	3215,3	300	Molibdato de cobre [kg/día]	964,5	

## 6.4 Balance de energía

Los equipos que consumen energía son el cristalizador, el filtro y el secador que utiliza gas licuado par su funcionamiento. Además se cuenta con algunas bombas par el transporte de la soluciones a través del proceso. Los valores expresados en la siguientes tablas esta por día de producción, es decir la energía necesaria para obtener 965 [kg] de molibdato de cobre.

Tabla 9: Potencia consumida por los equipos seleccionados para el proceso.

Equipo	Capacidad [m <sup>3</sup> /hr]	Potencia [kW]	Cantidad	Potencia total consumida [kW]
Cristalizador	2,2	13,0	1	13,0
Filtro prensa	3,0	2,5	1	2,5
Bomba Centrífuga	6,0	2,0	3	6,0
Bomba Alta presión	5,4	1,9	3	5,7
<b>Total</b>				<b>27,2</b>

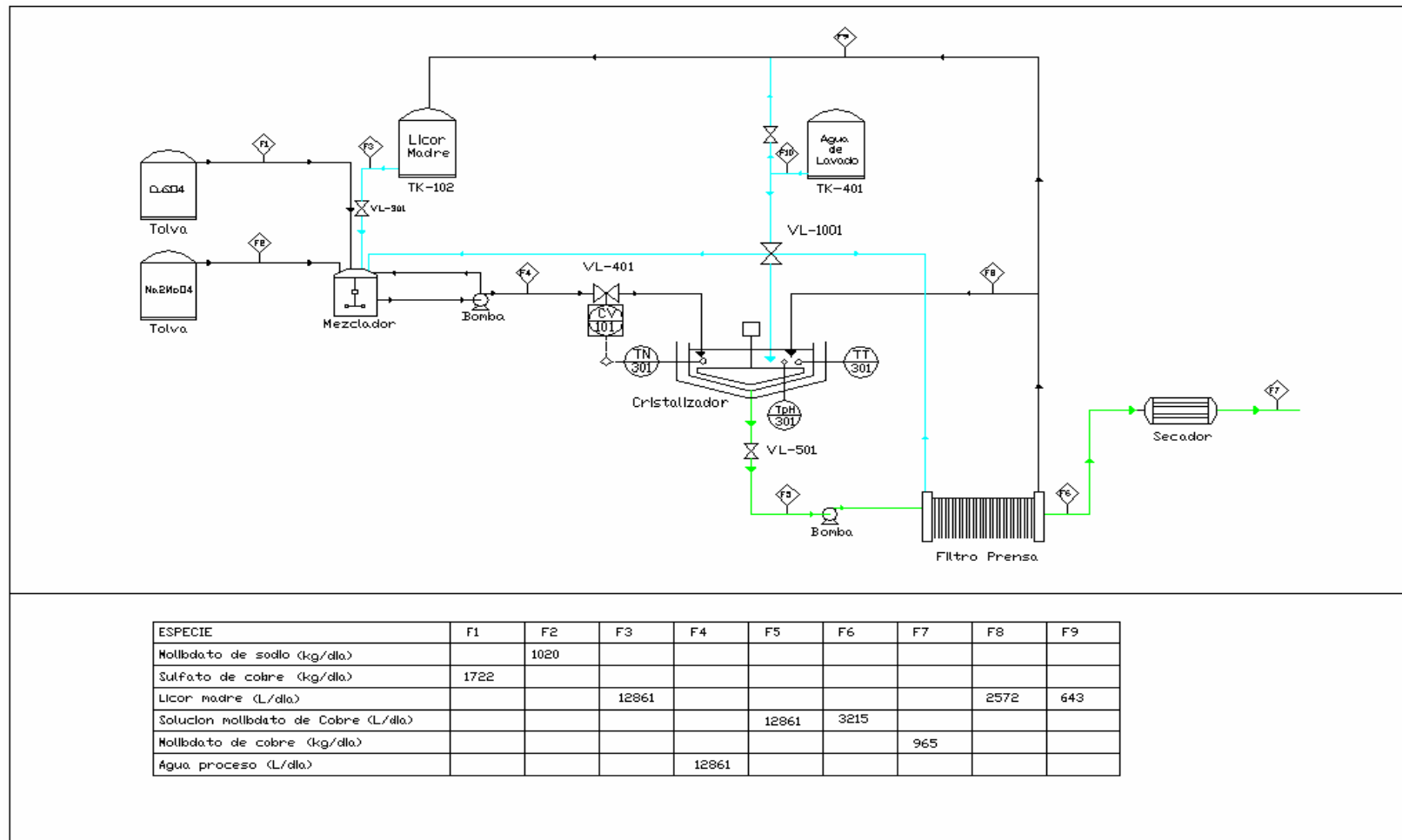
Por su parte el secador necesita generar 2.158.724,4 [kcal/día] para secar los 965 [kg] de molibdato de cobre que se desean producir diariamente. Para ello necesita la cantidad de gas que se indica en la tabla siguiente:

Tabla 10: consumo de gas por el secador.

Equipo	Capacidad [kg]	Consumo [m <sup>3</sup> gas]	Cantidad	Consumo total [m <sup>3</sup> gas]
Secador	1.000	9	1	9

En resumen la energía utilizada al año para la producción de molibdato de cobre, cumpliendo con el objetivo de producción propuesto, es de 7.072 kW para los equipos que consumen energía eléctrica y 2.340 m<sup>3</sup> gas para el secador de lecho fluidizado.

## 6.5 Diagrama de flujos



## **6.6 Equipos a utilizar**

Se realizó un detallado estudio, haciendo un análisis a los equipos más importantes para el proceso, teniendo en cuenta factores claves tales como flujo a procesar, capacidad del equipo, potencia del equipo, entre otros. En base a esto se efectuó una búsqueda bibliográfica de equipos que cumplieran las condiciones que se requerían y se seleccionaron los que se consideran mas adecuados para el proceso ya sea por sus cualidades y economía.

### **Cristalización**

Para la etapa de cristalización se usara un cristizador tanque, que permite mantener la temperatura controlada, proporciona una agitación uniforme, lo que hace posible que la reacción que genera los cristales se lleve a cabo de forma correcta y en tiempo deseado para cada batch. Se utilizará un tanque cristizador de la marca DCI de tipo interior (ver figura en anexo 10.6) que tiene una capacidad de hasta 11.000 litros.

### **Filtración al Vacío**

Se utiliza un filtro de prensa para separar el producto sólido (molibdato de cobre) del licor madre en exceso; este filtro permite obtener una torta con bajo porcentaje de humedad y a su vez recircular el licor madre, ya sea directamente al cristizador o al estanque de almacenamiento de agua para el proceso. Se decide por el equipo GHT 4X4 de la marca DIEMME, que es un filtro de elevada productividad, su capacidad es de 3000 [L/h] y cuyas placas están colgadas en la viga superior, y son trasportadas automáticamente (ver figura en anexo 10.6).

### **Secado**

Para esta operación se escoge un secador de lecho fluidizado por las ventajas ya señaladas que este equipo ofrece (ver figura en anexo 10.6). El concentrado húmedo es recibido por el secador mediante una correa transportadora, la descarga al secador no requiere de válvulas rotatorias ya que la parte superior del secador tiene presión ligeramente negativa. La posición del acceso permite que la distribución del material sea de forma simétrica. Su capacidad es de 50 y 1000 [kg/batch] lo cual permite realizar

dos lotes al día para cumplir con el objetivo de producción, el sólido es llevado desde una temperatura de 25 °C hasta 70 °C .

## **Bombas**

Según el flujo y el fluido se escogieron diferentes bombas. Tanto para el transporte de las soluciones y licor madre usan bombas centrífugas Sebastián, fabricadas en acero inoxidable 316, modelo Au-3 autocebante 3 x 3", cuerpo rodamiento, base y machón sello silicio motor 4 kW, alcanza las 2900 rpm capaz de impulsar 6 [m<sup>3</sup>/h] a 26 m. Las ventajas que presenta este tipo de bombas es que permiten una limpieza en sitio sin desconectar las tuberías, su desmontaje es fácil y rápido.

Para el transporte del agua al mezclador como el agua de lavado a los diferentes equipos se utilizan bombas de alta presión, que son bombas centrífugas horizontales y verticales de etapas múltiples construidas en acero inoxidable 304 ó 316L. Sus características son: soportan caudales hasta 5,4 [m<sup>3</sup>/h] y presiones hasta 340 [psi]. Entre las ventajas que ofrece este tipo de bombas es que sus partes hidráulicas en acero inoxidable son resistentes a la corrosión y su fácil instalación <sup>[18]</sup>.

## 6.7 Evaluación económica preliminar simplificada

La estimación de costos, para realizar la evaluación económica, fue una ardua tarea, debido a lo difícil que es conseguir este tipo de información; para ello fue necesario cotizar mediante páginas Web, y por teléfono, también se recopiló información de libros especializados en el tema. Para mayor comprensión del tema, la información se dividió en, costos de equipos principales y costo de insumos mensual.

Para la estimación del costo de los principales equipo, es importante aclarar que el Costo total bruto se calculó a partir del costo total neto más el 19% correspondiente al IVA, y el costo de instalación se calculó ocupando el 10% del costo unitario.

Tabla 11: Costo de los principales equipos.

ITEM	CAPACIDAD [m3/h]	UNIDAD	COSTO UNITARIO US\$	COSTO INSTALACION US\$	TOTAL BRUTO US\$	FUENTE
Cristalizador	2,2	1	75000	7500	98175	[15]
Filtro prensa	3	1	5000	500	6545	[15]
Bomba Centrífuga	6	3	4190	1257	16454	[15]
Bomba Alta presión	5,4	3	4400	1320	17279	[18]
Secador	160,8	1	8000	800	10472	[15]

<b>Total US\$</b>	<b>148.925</b>
<b>Total Pesos</b>	<b>96801205</b>

A partir del balance de masa y el balance de energía, se tiene identificados los insumos necesarios para el óptimo funcionamiento del proceso y se estiman los costos necesarios para un mes de producción.

Tabla 12: Precio de insumos para el proceso.

INSUMO	CANTIDAD	PRECIO	COSTO US\$/día	COSTO US\$/mes	FUENTE
Sulfato de cobre	1722,2 [kg]	1.1 [US\$/kg]	1971,9	39438,9	[19]
Molibdato de sodio	1020 [kg]	38.9 [US\$/kg]	39678,0	793560,0	[22]
Gas	9,0 [m <sup>3</sup> ]	0,2 [US\$/m <sup>3</sup> ]	1,9	37,9	[20]
Agua	12,9 [m <sup>3</sup> ]	0,5 [US\$/m <sup>3</sup> ]	7,0	139,4	[21]

<b>Total US\$</b>	<b>831626,2</b>
<b>Total Pesos</b>	<b>540557018,1</b>

En base a estos resultados y antecedentes se estima que el precio del molibdato de cobre debe estar en el orden de 55 [US\$/kg], cifra que representa un 40% mas que el valor del molibdato de sodio, que es el insumo mas caro. Este precio mayor se debe al costo de producción del molibdato de cobre y aun porcentaje de ganancia esperado a lo largo del proyecto. De esta manera, si para en un escenario favorable, y el 90% de la producción de molibdato de cobre es exportada y/o comercializada el ingreso por materia de venta del producto se eleva a 955.000 [US\$/mes], de esta manera se obtiene una ganancia de alrededor de 124.000 [US\$/mes].

## **7 Discusiones**

### ***7.1 Preparación de Soluciones***

La preparación se basó principalmente en obtener soluciones saturadas de las materias primas, que luego pasan a ser el licor madre de la cristalización en el proceso. Como se contaba con algunos antecedentes previos de concentraciones de saturación para ambas soluciones (sulfato de cobre y molibdato de sodio), solo bastaba con corroborar dicha información para poder trabajar con estas mismas concentraciones. El resultado de las preparaciones fue satisfactorio, las soluciones lograban su punto de saturación a temperatura ambiente en las concentraciones ya establecidas, si bien algunas veces era necesario algunos gramos más o algunos menos (dependiendo si el día es muy caluroso o muy frío), no fueron grandes cantidades por lo que se decidió trabajar todas las pruebas de laboratorio a las concentraciones presentadas en los resultados, mostradas en la tabla 4 (pág. 36).

### ***7.2 Síntesis de molibdato de cobre***

Antes de realizar los experimentos que tenían la finalidad de encontrar buenas condiciones de síntesis, se hicieron algunas pruebas exploratorias para confirmar y comprobar que el proceso utilizado para la formación de molibdato de cobre realmente estaba generando el producto deseado. Estas pruebas se hicieron sin mucha rigurosidad, solamente tenían por fin lograr sintetizar el molibdato, para luego dar paso a pruebas algo más detalladas y específicas. En este sentido las pruebas resultaron satisfactorias, si bien el producto no presentaba una gran pureza, sí mostraba la presencia de molibdato de cobre.

Hay que tener presente un aspecto a considerar, que la materia prima utilizada en el laboratorio para las diferentes experiencias es de pureza superior a la utilizada a nivel industrial, lo cual se ve reflejado en la de eficiencia y calidad final del producto.

#### ***7.2.1 Experiencia 1: Velocidad de goteo***

Del gráfico 1, se aprecia que en todos los casos la reacción alcanza un pH superior a 4, con lo cual podemos deducir que el molibdato de cobre presenta este pH,



por lo otro lado las curvas presentan formas similares lo que indica que la velocidad de goteo no afecta mayormente al proceso, sin embargo hay que analizar las difracciones para ver el efecto de esta velocidad de goteo en la cristalización, es decir, en la pureza o cristalinidad del producto final.

Por otro lado de acuerdo a los datos registrados en los tres experimentos (anexo 10.2) existe una situación que no sigue el patrón de comportamiento de la reacción observado en el resto de las experiencias, en el experimento 1.2 las temperaturas, al contrario que en los otros dos experimentos, van subiendo aproximadamente 0.1 °C cada 2.5 minutos. Se cree que este aumento de temperatura se debe a situaciones del clima, por la época de las experiencias (finales de marzo, con temperaturas ambiente superiores a 25 °C) sin embargo el aumento de temperatura no es muy grande y los cambios que pudiera resultar en la solubilidad de las soluciones empleadas no sobre pasa los 0.5 [g/100 g de soluto]. A pesar de esto se analiza la opción de trabajar con una chaqueta que mantenga la temperatura completamente estable, situación que queda descartada por la poca necesidad de ella, pues el producto no presenta cambios significativos en su calidad final aún cuando la temperatura no es absolutamente estable.

Estas muestras y las de los siguientes experimentos, fueron llevadas a difracción de rayos X, de donde se obtiene un gráfico que ilustra el perfil cristalográfico de la muestra. En estos gráficos (ver anexos 10.2) el perfil de color negro corresponde a la muestra y los de color, a el o los compuestos que podría eventualmente estar presente en dicha muestra; debajo de los gráficos existe una leyenda con esta información.

En las difracciones de esta sección (ver anexo 10.2, gráficos 5,6 y 7), se muestra que además de molibdato de cobre, han precipitado otros compuestos como dióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ), que en este caso, pasan a formar parte de las impurezas del producto final.

Se decide trabajar las otras experiencias a velocidad de goteo alta, pues al no presentar grandes diferencias en los resultados y no modificar la reacción ni el proceso, no tiene mayor efecto en los experimentos, de esta manera se gana tiempo y se pueden realizar una mayor cantidad de pruebas, de ser necesario.

### **7.2.2 Experiencia 2: Velocidad de agitación magnética**

Se puede ver que la curva presenta la misma tendencia que en la experiencia 1 (Gráfico 5, pág. 65), alcanzando pH de órdenes similares. Tampoco se aprecia una gran diferencia entre los resultados a distintas velocidades de agitación, lo que indicaría la independencia del proceso con respecto a este parámetro de estudio, sin embargo, se logra apreciar en forma visual, que a una mayor velocidad de agitación se forma un precipitado cada vez más fino, producto lógicamente de la acción mecánica del agitador, que es capaz de “moler” mas el sólido precipitado.

En las difracciones ( ver anexos 10.3, gráficos 8,9 y 10), se ve que los 2 peaks característicos de las muestras se repiten en todos los experimentos, sin embargo en el gráfico 8 no son tan marcados, además de presentar mayor ruido que las otras muestras, lo que indica una menor pureza, es decir, una menor cristalinidad del producto.

En la difracción del experimento 2.2 (ver gráfico 9, pág. 71), se observa la ausencia de peaks que representan al molibdato de cobre ( $Cu_xMo_yO_z$ ), entre los valores de  $2\theta$  de  $26-33^\circ$ , lo que indicaría una alta impureza en el producto obtenido.

El producto muestra a su vez, en todas las difracciones, dos peaks característicos. Estos peaks fueron analizados y representan la presencia de agua, es decir que el molibdato que se está obteniendo se encuentra hidratado, situación esperable, porque es muy complicado extraer toda el agua con las etapas de filtración y secado, por lo que los cristales siempre presentan algo de agua en su composición final.

### **7.2.3 Experiencia 3: Partir de un pH más cercano a 7**

Se observa que nuevamente el producto alcanza valores de pH cercanos a 4, lo que viene a corroborar lo mostrado en las otras dos experiencias en relación al pH del molibdato de cobre. Tampoco se observa, en forma visual, una gran diferencia entre este producto, obtenido con este procedimiento, con respecto a los obtenidos anteriormente, lo que induce a pensar que no tiene mayor influencia el orden en que vayan la soluciones en el cristalizador.

La difracción de este experiencia (ver anexo 10.4, gráfico 11) muestra la presencia de molibdatos de cobre junto con algunas impurezas, sin embargo la forma de

la curva es similar a las anteriores, con los mismos patrones y peak característicos. Sin embargo se observa que el producto presenta mas impurezas y no esta tan marcada la presencia de molibdato de cobre.

### ***7.3 Estudio cinético del proceso***

Los resultados (ver pág. 38) muestran que la concentración de producto, es decir, molibdato de cobre, aumenta a medida que permanece más tiempo en reacción, lo que permite que la cantidad de sólido producido luego de la cristalización sea mayor; sin embargo, transcurrido un tiempo cercano a las dos horas, la curva que muestra el gráfico 11 pierde inclinación y podríamos decir que la reacción comienza a estabilizarse; el crecimiento y aumento de concentración no es tan rápido, esto indica que ya los sólidos y/o cristales están alcanzando su tamaño y cantidad final. El aumento estimado de producto entre los 5 minutos y las 3 horas de cristalización es de un 400%, lo cual indica que el cristal necesita de este tiempo de residencia en el cristalizador para alcanzar la cantidad y tamaño necesario para su comercialización. Por este motivo y por lo visto experimentalmente se presume que luego de las tres horas de reacción el producto ya alcanza un estado estable. La reacción está muy pronta finalizar por lo cual el molibdato generado ya está listo para ser pasado a la siguiente etapa en el proceso.

Al observar los gráficos del 12-17 (ver anexo 10.5), que representan las difracciones obtenidas a los diferentes tiempos de reacción, se logra apreciar que el producto va mejorando, es decir, cristalizando de mejor manera. En los primeros 3 (gráficos 12, 13 y 14) se presenta un sólido amorfo que no tiene peaks claros, solamente alguno precipitados, que son impurezas del producto. Desde el gráfico 15, es decir luego de la hora de reacción, ya se comienza a bosquejar una difracción más parecida a las obtenidas en las experiencias de síntesis, con los peaks característicos que demuestran la presencia de agua en las muestras. De hecho uno de los compuestos que más se acomoda a los peak de las difracciones estudiadas es la lindgrenita ( $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ ). Un aspecto interesante al observar la difracción que muestra el gráfico 16 es que no se observan tan claramente los peaks que se aprecian en los gráficos 15 y 17. Es probable que la filtración lograra separar de forma más eficiente el agua del sólido, producto que

cuando se realizó esta experiencia esta muestra estuvo un tiempo superior al resto en el filtro al vacío.

Con las difracciones además se comprueba que un tiempo de residencia es de mínimo 3 horas, con este tiempo se alcanzan cristales mejor formados y con menos impurezas, sin embargo su calidad todavía no es la mejor, situación que además tiene que ver con otros aspectos como la calidad de equipos y mejores condiciones de síntesis.

#### **7.4 Análisis químico**

La tabla 5 (ver pág. 38) muestra cuantitativamente la cantidad de cada especie presente en el producto sólido obtenido en forma experimental, mediante el proceso ya señalado en capítulos anteriores. Este sólido corresponde a un molibdato de cobre que presenta algunas impurezas, como lo muestra las diferentes difracciones de rayos X que se presentan en este trabajo; estas impurezas ya se han discutido en secciones anteriores.

Se observa que en todas las muestras, el oxígeno es la especie que está más presente, luego le siguen el cobre y el molibdeno. Esta situación era esperable, pues si vemos el balance de masa por especie, también el oxígeno es el que se incorpora al proceso en mayor cantidad. El cobre también está en gran porcentaje porque se decidió que la solución o licor madre del proceso estuviera con un exceso del 50% de solución de sulfato de cobre. Sin embargo en la muestra 4, existe un cambio en esta tendencia, el molibdeno tiene una mayor presencia en el sólido que el cobre; esta situación ocurre por la forma que se obtuvo este producto. La muestra 4 del análisis químico, corresponde al producto obtenido de la experiencia 3 (ver secciones 4.2.1.3 y 5.2.3), y en dicha experiencia se cambió el procedimiento habitual y la cantidad de solución para preparar el molibdato de cobre, de manera que la cantidad de solución de sulfato de cobre que se incorporó en esta experiencia fue menor a la utilizada regularmente, esta situación explica la mayor cantidad de molibdato en esta muestra y su mayor cantidad de impurezas.

Con este análisis cuantitativo, es posible obtener o suponer la forma que presenta el molibdato de cobre obtenido, hasta el momento solo se ha planteado y hablado de un

molibdato de cobre que cuenta con la siguiente configuración  $\text{Cu}_x\text{Mo}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Al realizar balances estequiométricos y dando el supuesto que todo el molibdeno, o un alto porcentaje de este, presente en la muestra está en forma de molibdato de cobre se obtienen compuestos del tipo:  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Sin embargo al considerar que todo el molibdeno presente en la muestras, es parte de molibdato de cobre, no todos los compuestos restantes calzan con el balance, por ejemplo en el caso del  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , suponiendo que todo el sólido de la muestra 3 es molibdato de cobre, esto implicaría que de los 3,9 [g] de producto, basándose en los porcentajes de la tabla 5, 1,37 [g] serían de Mo y para balancear el compuesto de acuerdo a su formula tendría que haber 1,36 [g] de Cu y 1,02 de O, situación que no ocurre en realidad, porque a los mas hay 1,17 y 0,84 [g] de Cu y O respectivamente. Lo anterior indica que, si existe la presencia de este compuesto ( $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ), es en menor proporción que la supuesta y el resto del sólido, deben ser impurezas u otros compuestos que precipitaron durante la cristalización.

Con lo anterior se confeccionó la tabla 6 (pág. 39), que muestra el porcentaje que presenta el molibdato (cualquiera de los posibles) presente en la muestra, esto siempre bajo la hipótesis de que todo el molibdeno presente en cada muestra, solo esta en forma de molibdato y no precipita de otra manera o compuesto. Este supuesto claramente no tiene una validez absoluta, pero para efectos de cálculo, es una buena forma de estimar la cantidad de molibdato presente en cada muestra analizada. Los cuadros que no presentan valores son porque en análisis cualitativos no se encontró indicios o presencia de estos molibdatos.

En base a los cálculos se puede apreciar que el promedio de molibdato de cobre presente en las muestras analizadas va entre el 65% y el 85%, que es un gran porcentaje de producto, pero para que el proceso sea realmente eficiente el porcentaje debe estar sobre el 90%. Sin embargo existen muestras que la cantidad de producto deseado no supera el 60%, cifra demasiado baja para una producción industrial como es la que se espera y propone en este trabajo.

## **7.5 *Diseño conceptual del proceso de producción de molibdato de cobre***

En relación al diseño del proceso, éste se basó principalmente en el proceso ya conocido por trabajos anteriores. Se comenzó fijando una base de lo que se deseaba producir, esta base es de 250 [ton/año], cifra que representa el 0.05% del total de productos químicos fabricados en base a molibdeno en el mundo. No se consideró una cantidad superior, ya que Chile principalmente exporta el molibdeno como trióxido de molibdeno, óxido de molibdeno, ferromolibdeno y concentrados de molibdeno, por ende no existe una gran industria de productos como catalizadores o químicos producidos a partir del molibdeno, por lo tanto es poco realista pretender producir una cantidad que no está en el mercado. Por otro lado el molibdato de cobre, es un producto relativamente nuevo en todo el mundo, así que el conocimiento sobre su proceso productivo y esencialmente sobre su mercado es poco y no muy claro.

Notamos que de los principales insumos, el de mayor precio y complejidad es el molibdato de sodio. Además es mas escaso, porque este compuesto por si sólo ya se utiliza como catalizador, por lo tanto realizarle otro proceso para tener un compuesto similar no se ve tan conveniente *a priori*, sin embargo el *plus* esta en las ventajas que ofrece este nuevo compuesto al adicionarle cobre, Este nuevo catalizador además tiene nuevas propiedades como ser además un agente anticorrosivo, cualidad que la obtiene del cobre, por lo tanto es más atractivo y su valor es mayor. Ahora lo importante es ver si estas nuevas características sopesan el costo del proceso.

El proceso constará de dos lotes de producción al día, en cada uno se producirá un total cercano a los 600 a 700 [kg/batch], de esta manera se logra el objetivo de producción ya definido. El tiempo de duración de cada batch esta determinado por el equipo que representa el cuello de botella del proceso, es decir por el cristalizador, por lo tanto la primera carga del día tendrá una duración aproximada de 5 horas (3 horas en el cristalización y 2 horas entre mezclador-filtro-secador) y el segundo alrededor de 3 horas, ya que la segunda cristalización se realiza inmediatamente terminada la primera. Esta forma de operar permite disminuir los tiempos muertos durante el proceso y aprovechar de forma eficiente los equipos.

Los equipos utilizados en el proceso no presentan grandes complicaciones, son fáciles de manejar y controlar. La tecnología usada no es demasiado sofisticada ni requiere de una gran instrumentación, por lo que el proceso no presenta mayores problemas en materia de equipos e implementación de ellos.

En materia de energía, la producción de molibdato de cobre consume 7.202 [kW/año] mas el gas utilizado por el secador que no supera los 3.562 [m<sup>3</sup>gas/año], lo cual no es una cantidad demasiado elevada, siendo el cristizador tanque el equipo que utiliza una mayor cantidad de potencia eléctrica; debido principalmente, al motor que tiene incorporado este tipo de cristizadores, para el movimiento de las hélices que mantendrán y proporcionaran una reacción homogenizada y uniforme, permitiendo así una mejor formación de producto. Si bien las bombas que se utilizan pueden parecer sobredimensionadas para el flujo y cantidad de molibdato de cobre que se está produciendo, estas no son utilizadas a capacidad máxima, pero se espera que el producto tenga éxito en el mercado y si se quiere aumentar la producción de molibdato de cobre bastara sólo con agregar nuevos equipos. También hay que considerar que el balance de energía fue realizado solamente a los equipos que se considero mas importantes por lo tanto los resultados sólo representan alrededor del 80-85% del consumo total de energía en el proceso. No se está incluyendo las instalaciones (oficinas, galpones, iluminación, etc.) ni los diferentes computadores que es necesario instalar para el correcto funcionamiento y control de los diferentes equipos.

Para el secador se considera una alimentación de gas licuado, mezcla de propano y butano. Se escoge este tipo de gas por estar disponible en el mercado.

El materia económica los mayores costos del procesos están enfocados a la inversión inicial, es decir, los equipos y su instalación, siendo el cristizador tanque el equipo mas caro debido al nivel de tecnología y especialización que un equipo de este tipo posee. Hay que tener en cuenta que se están obviando detalles de inversión como las instalaciones como tales, es decir edificios, oficinas, bodegas, etc. que tiene asociado un precio por m<sup>2</sup>, pero para este trabajo se decide no abarcar este ítem y enfocarse mas a la economía que presenta el proceso de producción de molibdato de cobre netamente tal. Se puede apreciar que a su vez, los gastos por insumo mensual son superiores a los estimados por equipos, sin embargo se espera que estos gastos sean solventados de

manera inmediata o por lo menos en un tiempo relativamente corto, con las ventas del producto. Es por eso que se habla que los equipos involucran el gasto mas importante para el desarrollo del proyecto, por tratarse de un costo hundido y que necesita ser realizado de una vez. No se puede ir comprando los equipos paulatinamente, porque de esa manera no se podrá producir molibdato de cobre hasta contar con todos los equipos.

El costo por insumo mensual es 1.467.000 [US\$/mes] siendo el más caro el molibdato de sodio, porque este compuesto ya es usado como catalizador e inhibidor de corrosión<sup>[7]</sup>. Vemos que el futuro económico que presenta el proceso diseñado, está sujeto a la respuesta que tenga el molibdato de cobre en el mercado, si bien el precio de este producto no está aún determinado, para efectos de este estudio se le asocia un valor similar al molibdato de sodio más un recargo por el proceso que involucra obtener el producto, quedando en un precio que debe ser superior los 46 [US\$/kg], para poder obtener ganancias, es decir, desde este valor se logran tener ingresos mensuales superiores a los gastos en insumos. Este valor tambien es 20% más caro que el del molibdato de sodio, porcentaje que representa el costo de producción del milibdato de cobre. Como no se cuenta con un valor comercial de referencia para este producto, se estimó un valor que entrega una ganancia mensual cercana al 10 a 15% (con respecto a los insumos usados), por lo que se fija como valor final para ser comercializado, principalmente exportado, del producto molibdato de cobre en 55 [US\$/kg]. Este precio entrega un ingreso mensual por ventas, suponiendo que se comercializa el 90% del molibdato producido, de 955.000 [US\$/mes], lo que equivale a un 15% de ganancias.

Con lo anterior se asume que el proceso productivo de un molibdato de cobre es completamente ejecutable, porque, tanto los equipos que se necesitan, los insumos y energía necesaria, son posibles de obtener sin mayores dificultades; sin embargo se cree que el precio referencial de ventas del molibdato de cobre es aún alto, lo cual hace mas complicado su ingreso al mercado de forma competitiva, respecto a otros molibdatos, catalizadores o inhibidores de corrosión.



## 8 Conclusiones

- Se realizó un trabajo importante en términos experimental y de diseño conceptual de procesos, destacando el aporte que se entrega al conocimiento de nuevos procesos productivos y a la generación de posibles nuevos compuestos que permiten darle un mayor auge y aumentar el valor a las materias primas que posee el país.
- Se realizó el diseño conceptual de un proceso de producción de molibdato de cobre, definiendo condiciones de síntesis, meta de producción, las etapas y operaciones necesarias, equipos y una evaluación económica potencial de este proceso. Para ello se fijó como meta de producción la cantidad de 250 [ton/año] de molibdato de cobre, cifra que representa alrededor del 0.05% del total de productos químicos preparados en el mundo en base a molibdeno. Para esto se realizaron 2 lotes (batches) diarios, con el objetivo de producir 965[kg/batch].
- Los equipos que fueron seleccionados para las principales operaciones, fueron determinados de acuerdo a la capacidad requerida y a las características del proceso en sí, de acuerdo a esto se escogió un cristalizador tanque para generar la sobresaturación por reacción química; para la filtración se escoge un filtro prensa que es capaz de separar de forma eficiente el licor madre del sólido, además de permitir su recirculación al proceso; para el secado se selecciona un secador de lecho fluidizado que permite trabajar en lotes o forma semicontinua. Además se utilizaran 6 bombas, 3 bombas centrífugas para el transporte de soluciones a lo largo de proceso y 3 de alta presión para el movimiento de aguas dentro de la producción de molibdato de cobre.
- De acuerdo a las pruebas exploratorias realizadas en el laboratorio se determinó que las condiciones de síntesis del molibdato de cobre para el proceso seleccionado en particular son: temperatura es a 25° C, y el pH es cercano va entre 4 y 5. No se requiere de una gran velocidad de agitación, sólo es necesario que el reactor este homogenizado (con un buen grado de mezcla). Las soluciones

pueden ser mezcladas directamente en el cristalizador o previo al ingreso al este equipo, sin importar el orden en que estas sean agregadas.

- De acuerdo a los resultados obtenidos, las condiciones de operación descritas en la sección 5.2 y 7.2, no aseguran un producto de gran calidad y pureza, no se logra obtener un molibdato de cobre claro, el compuesto que mas veces pareció coincidir con el perfil obtenido por difracción de rayos X fueron el  $\text{CuMOO}_4$  y  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , pero siempre en las muestras analizadas existía una cantidad de impurezas que no fueron posible eliminar ni identificar con claridad.
- Es importante que las soluciones iniciales y/o solución madre, tengan un tiempo de residencia en el cristalizador no menor a tres horas, este tiempo permite que los cristales de molibdato de cobre puedan formarse de forma eficiente, es decir, el cristal desarrolla las etapas de nucleación y crecimiento sin mayores problemas.
- La productividad también se ve favorecida al mantener este tiempo de residencia del cristalizador, puesto que se obtiene más cantidad de producto.
- El materia económica los mayores costos del procesos están enfocados a la inversión inicial, es decir, los equipos y su instalación, y su monto estimado es de 15000 [US\$] (\$ 96.000.000 de pesos), siendo el cristalizador el equipo mas caro. Sin embargo en este valor no se incluye el precio de instalaciones ni de otros aspectos, que están relacionados directamente con la implementación del proceso productivo.
- La energía necesaria par el funcionamiento de los equipos, es principalmente energía eléctrica y ésta alcanza valores de es de 7.000 [kW/año]. Por su parte el secador de lecho fluidizado necesita generar 2.160.000 [kcal/mes] para el secado del producto, por lo que necesita alrededor de 2.340 [m<sup>3</sup>] gas al año.

- El costo mensual por insumos para la producción de molibdatos de cobre es de 830.000 [US\$/mes] (\$ 540.000.000 de pesos). Estos insumos incluyen sulfato de cobre, molibdato de sodio, agua y gas necesario para el funcionamiento del secador.
- Con lo anterior se concluye que el proceso es perfectamente ejecutable y un valor sugerido del molibdato de cobre es 55 [US\$/kg], con este valor se calcula una ganancia de 15% de gasto en insumos, lo que entrega una cifra alrededor de 130.000 [US\$/mes]; sin embargo se estima que este valor es aún algo levado para el mercado. Porque es 40% mas caro que el molibdato de sodio que tiene propiedades similares, sin embargo este valor superior en el precio es el costo de producir este compuesto.

## 9 Bibliografía

- [1] BANCO CREDITO –BCP. Publicaciones virtuales, PONCE J. J. y G. LA ROSA, 2005. Molibdeno: Análisis de mercado. [en línea]  
<[http://www.viabcp.com/inversiones/connect/br\\_rrhh/Anteriores%20Publicaciones%20BCP/Reportes%20Especiales/Reportes%20Sectoriales/Molibdeno.pdf](http://www.viabcp.com/inversiones/connect/br_rrhh/Anteriores%20Publicaciones%20BCP/Reportes%20Especiales/Reportes%20Sectoriales/Molibdeno.pdf)>  
[consulta: Octubre 2007]
- [2] COMISIÓN CHILENA DEL COBRE, Dirección de Estudios, 2005. “Mercado Nacional e Internacional de Molibdeno”.
- [3] SEIX F. Gran Enciclopedia de Química Industrial, Tomo XI Metales, Barcelona, 156-167p.
- [4] SUTULOV A., 1962. Molibdeno, Prensas Editorial Universitaria S.A. Concepción, Chile.
- [5] INNOVAMINERIA. Archivos virtuales. [en línea]  
<[http://www.innovamineria.cl/archivos/Informe\\_Mineria\\_Actividad\\_Exportadora\\_Chile\\_INE.pdf](http://www.innovamineria.cl/archivos/Informe_Mineria_Actividad_Exportadora_Chile_INE.pdf)> 4, 5p [consulta: 26 November 2008]
- [6] Biblioteca Digital de la Universidad de Chile, SISIB. [en línea]  
<[http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias\\_quimicas\\_y\\_farmacologicas/gonzaleza01/capitulo2/04d.html](http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmacologicas/gonzaleza01/capitulo2/04d.html), mayo 2008> [consulta: 25 Mayo 2008]
- [7] Internacional Molybdenum Association.- IMO.A. [en línea]  
<<http://www.imoa.info>> [consulta: 10 Noviembre 2007]
- [8] Inquinat S.A. Empresa de tratamientos de agua. [en línea]  
<<http://www.inquinat.com.ar/menu.html>> [consulta: 20 Julio 2008]
- [9] Textos Científicos. [en línea]  
<[http://www.apac-reka.org/revista/Volumen3/Numero\\_3\\_3/Heredia\\_2006b.pdf](http://www.apac-reka.org/revista/Volumen3/Numero_3_3/Heredia_2006b.pdf)>  
[consulta: 25 Mayo 2008]
- [10] CHRISTIE J. G., 1982. Procesos de transporte y operaciones unitarias. México, Continental. 633-639p.
- [11] PEÑA J, Y CASAS J., 2007. Estudio preliminar de un proceso para producir molibdato de cobre. Informe practica III de ingeniería civil química, Universidad de Chile Chile.

- [12] Apuntes del curso Pirometalurgia (MI51A). Departamento Ingeniería en minas Universidad de Chile. [en línea]  
<[https://www.ucursos.cl/ingenieria/2008/1/MI51A/1/material\\_docente/previsualizar.php?id\\_material=162610](https://www.ucursos.cl/ingenieria/2008/1/MI51A/1/material_docente/previsualizar.php?id_material=162610)> [consulta: 15 Agosto 2008]
- [13] NORTHCOTT L, 1956. Metallurgy of the Rarer Metals, General editor of Suiez – Molybdenum, 138p.
- [14] KILLEFER D. H., LINZ A., 1952. Molybdenum Compounds: Their Chemistry and Techonology, 1° edición Londres, Nueva York, Interscience Publishers, , 19, 68p.
- [15] ZOMOSA, A. 1996. Manual de proyectos de ingeniería química. Santiago. 110-119p, 328p.
- [16] Comisión Chilena del Cobre, Santiago, Chile. [en línea]  
<<http://www.cochilco.cl/>> [consulta: Marzo 2008]
- [17] Refractorymetal. [ en línea]  
<<http://www.refractorymetal.net/eng/molybdenum-copper/>> [consulta: Marzo 2008]
- [18] Productos y servicios para la industria del agua latinoamericana. [en línea]  
<<http://www.aguamarket.com/sql/productos/productos.asp?producto=2110>>  
[consulta: 15 agosto 2008]
- [19] Químicos Ballester. Argentina. [en línea]  
<<http://www.quimicosballester.com.ar/>> [consulta: 15 Agosto 2008]
- [20] CHILECTRA. Empresa de electricidad. [en línea]  
<<http://www.chilectra.cl/wps/wcm/connect/web+content+chilectra/chilectra/>>  
[consulta: 15 Agosto 2008]
- [21] AGUAS ANDINAS. Empresa de agua potable [en línea]  
<<https://www.aguasandinas.cl/weblectorrealinfo/index.aspx?sitio=1>>  
[consulta: 15 Agosto 2008]
- [22] MAOCHANG INTERNATIONAL a group enterprise. Shanghai Nanling Chemical Products Co., Ltd, and Gulin Jieda Chemical Co., Ltd.

## 10 Anexos

### 10.1 Datos para generar curva de solubilidad del Mo

#### Análisis Químico Solución

Especificación	Observación del producto	Mo	Cu	S	Na	pH	Eh	densidad	Acidez	Alcalinidad
	color, n° fases, etc	g/L	g/L	g/L	g/L		mV vs H <sub>2</sub>	g/cm <sup>3</sup>	g/L	g/L
35 ml agua	Mismo color, textura y apariencia que	9,44	2,64	5,66	7,02	3,65	330	1,03826	4,7	
35 ml agua	inicial. Soln. Verde pálido	0								
35 ml de NaOH 0,25N (0,25 M)	Dos fases sólidas la adyacente a la soln de color	15,756	0	5,08	11,5	6	225	1,04908		5,38
35 ml de NaOH 0,25N (0,25 M)	negro y la otra de color verde (1:4). Soln. Transp.	0								
36 ml de NaOH 0,5N (0,5 M)	Dos fases sólidas la adyacente a la soln de color	22,32	0	6,26	17,66					11,58
37 ml de NaOH 0,5N (0,5 M)	negro y la otra de color verde (3:1). Soln. Transp.	0				7,903	273	1,072313		
35 ml de NaOH 1N (1 M)	Una fase sólida de color negro la solución	40,12	0	5,83	25,36	12,35	-26,5	1,1096		23,34
36 ml de NaOH 1N (1 M)	la solución es transparente	0								
35 ml de NaOH 2,5N (2,5 M)	Una fase sólida de color negro la solución	42,14	0,026	5,88	59,54	12,75	-106	1,171816		79,32
35 ml de NaOH 2,5N (2,5 M)	la solución es transparente	0								
35 ml de NaOH 5N (5 M)	Una fase sólida de color negro la solución	0								
36 ml de NaOH 5N (5 M)	es azulina	42,4	0,152	5,18	105,68	12,56	-130,1	1,23168		153,82

## 10.2 Resultados experiencia 1

Experimento 1.1: velocidad de goteo baja.

Tabla 13: datos experimento 1.1

Tiempo (min)	T (°C)	pH
0	23,7	3,540
1	23,5	3,970
2	23,4	4,140
3	23,4	4,200
4	23,4	4,230
5	23,4	4,253
6	23,3	4,298
8	23,3	4,285
10	23,3	4,277
12	23,3	4,268
15	23,3	4,296
17	23,2	4,291
20	23,2	4,283
23	23,2	4,274
25	23,3	4,269
30	23,3	4,257
35	23,4	4,241
40	23,5	4,260
45	23,5	4,249
50	23,6	4,233
55	23,6	4,235
60	23,6	4,235
63	23,6	4,238

Experimento 1.2: velocidad de goteo media.

Tabla 14: datos experimento 1.2

Tiempo (min)	T (°C)	pH
0	22,4	3,279
1	22,6	3,599
2	22,6	3,911
3	22,7	4,012
4	22,7	4,034
5	22,8	4,045
6	22,8	4,048
7	22,9	4,058
8	22,9	4,053
9	23,0	4,055
10	23,0	4,053
12	23,1	4,055
14	23,1	4,06
16	23,2	4,058
18	23,2	4,053
20	23,3	4,055
25	23,4	4,063
27	23,5	4,062

Experimento 1.3: velocidad de goteo alta.

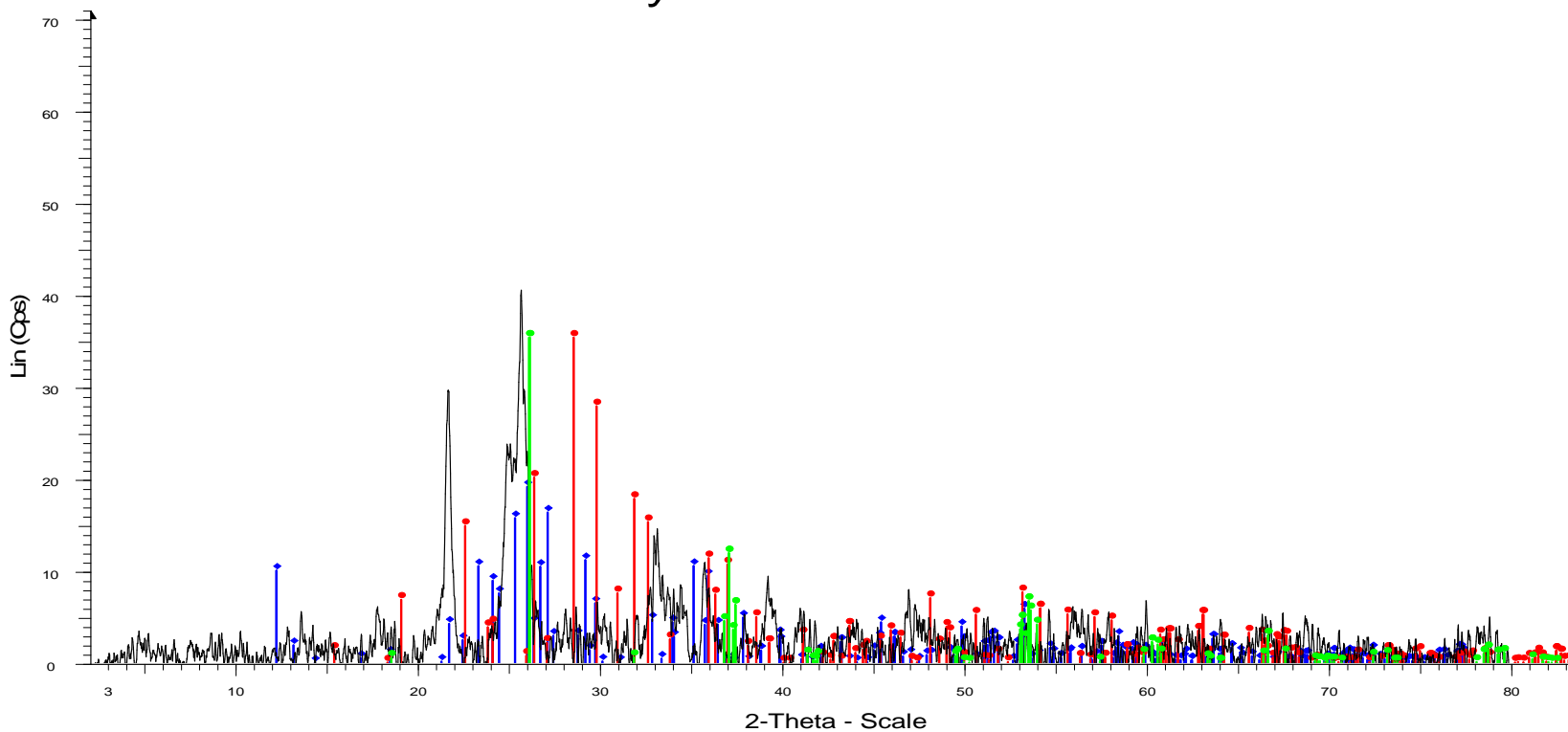
Tabla 15: datos experimento 1.3

Tiempo (min)	T (°C)	pH
0	25,3	3,470
1	25,3	4,019
2	25,2	4,190
3	25,2	4,220
4	25,2	4,236
5	25,2	4,239
6	25,2	4,249
7	25,2	4,250
8	25,1	4,252
9	25,1	4,256
10	25,1	4,259
12	25,2	4,263
14	25,2	4,281
16	25,2	4,293
17	25,2	4,299

A continuación se presentan las difracciones obtenidas para estas tres experiencias:



# Molybdenum Oxide



File: GLOCSLE1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.00 ° - End: 79.98 ° - Step: 0.02 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 9 s - 2-Theta: 2.00 ° - Theta: 1.00 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00  
Operations: Smooth 0.100 | Background 1.000,1.000 | Import  
01-073-1249 (C) - Molybdenum Oxide - MoO2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.61090 - b 4.85620 - c 5.62850 - alpha 90.000 - beta 120.950 - gamma 90.000 - Primitive - P21/c (1  
01-070-2493 (C) - Copper Molybdenum Oxide - Cu3Mo2O9 - Y: 27.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.65900 - b 14.61300 - c 6.87500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Pri  
01-077-0699 (C) - Copper Molybdenum Oxide - CuMoO4 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 4.73660 - b 4.87200 - c 5.86370 - alpha 88.967 - beta 99.016 - gamma 92.553 - Primitive - P-

Gráfico 5: Difracción del experimento 1.1

# Tenorite

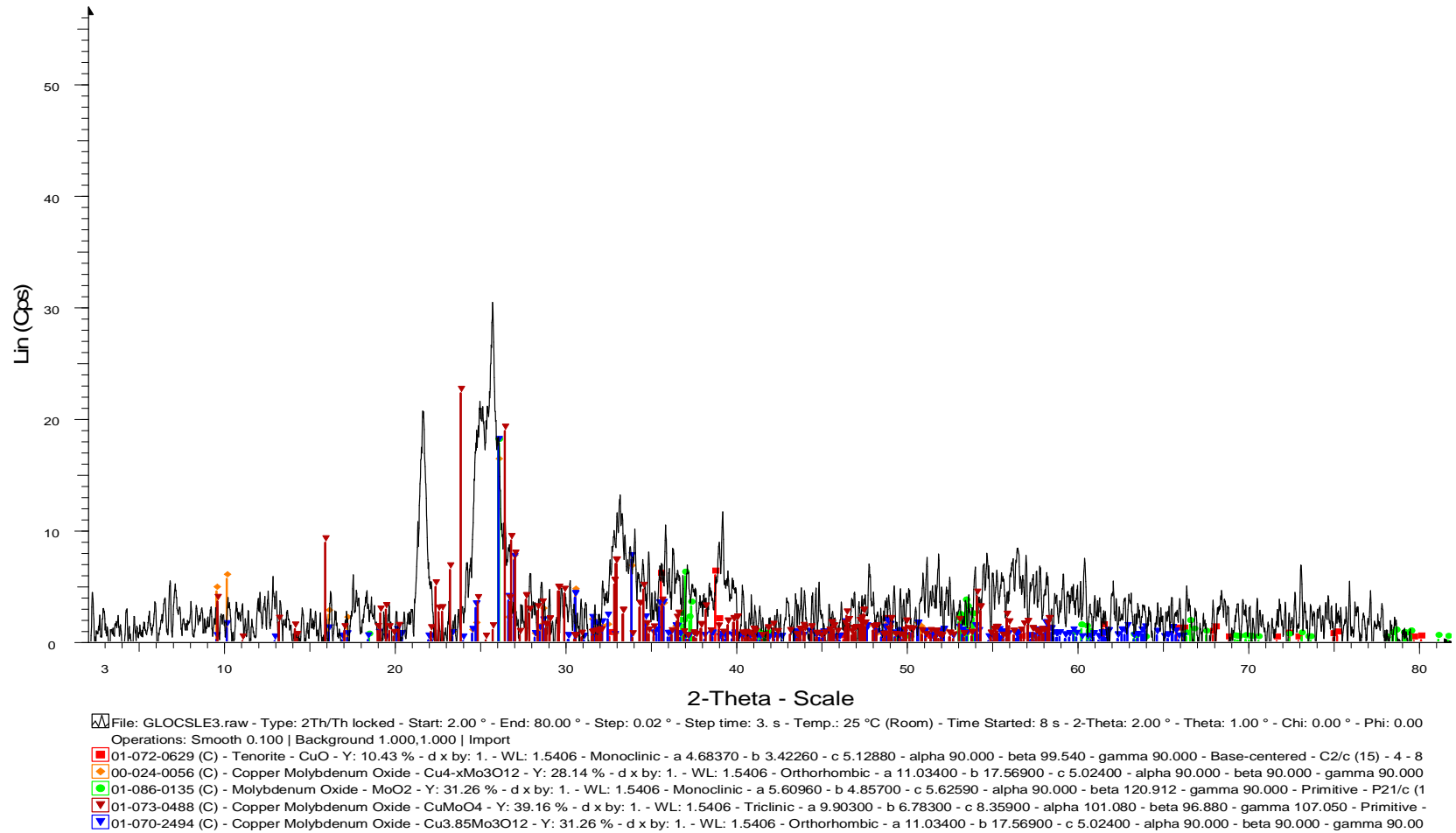


Gráfico 6: Difracción experimento 1.2

# Copper Molybdenum Oxide

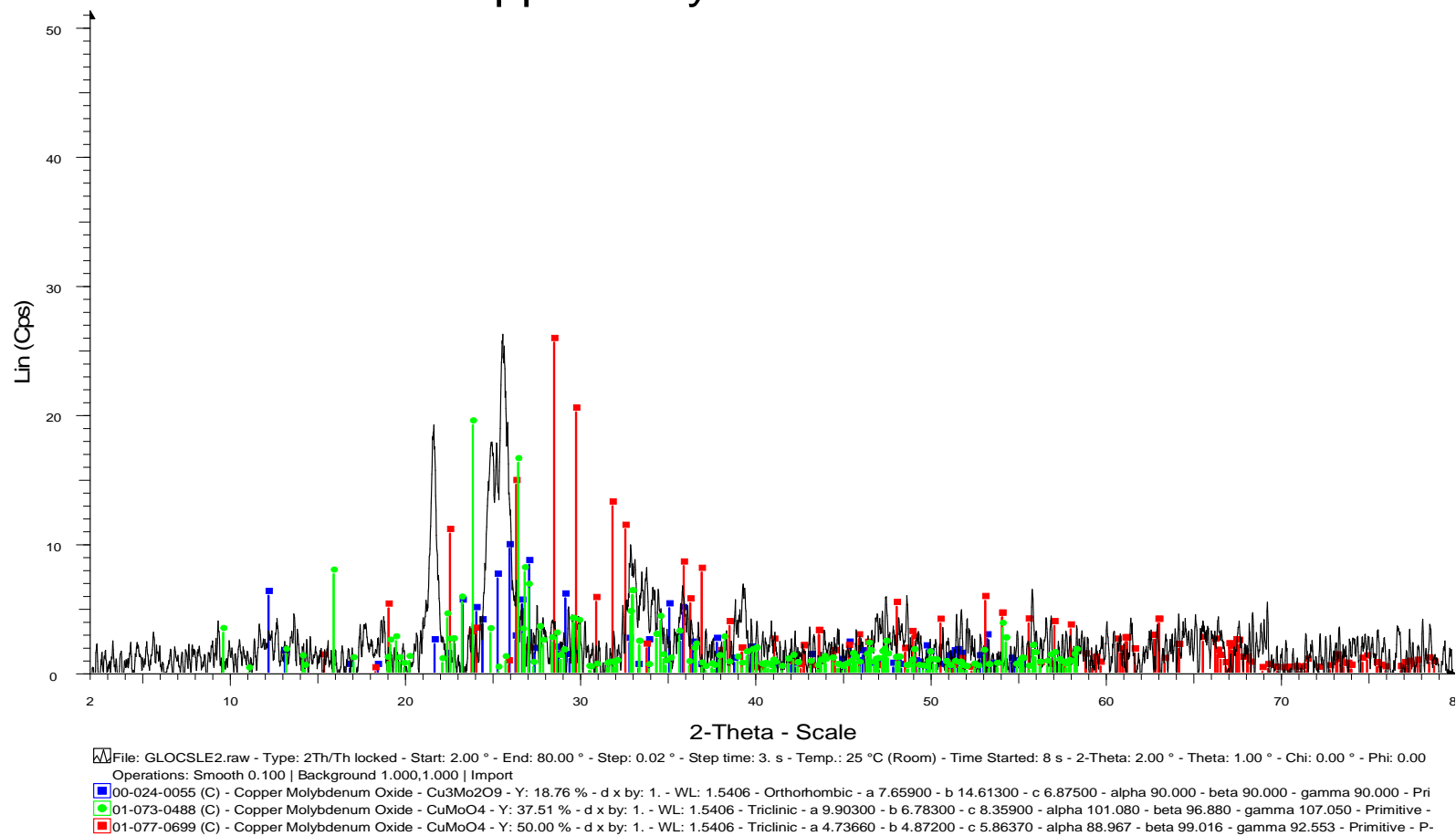


Gráfico 7: Difracción experimento 1.3

### 10.3 Resultados experiencia 2

Experimento 2.1: velocidad de agitación baja.

Tabla 16: datos experimento 2.1

Tiempo (min)	T (°C)	pH
0	25,1	3,168
1	25,1	3,610
2	25	3,804
3	25	3,920
4	25	3,946
5	25	3,951
6	25	3,953
7	25	3,960
8	25	3,966
9	25	3,973
10	25	3,981
12	25	3,986
13	25	3,986

Experimento 2.2: velocidad de agitación media.

Tabla 17: datos experimento 2.2

Tiempo (min)	T (°C)	pH
0	25,3	3,470
1	25,3	4,019
2	25,2	4,190
3	25,2	4,220
4	25,2	4,236
5	25,2	4,239
6	25,2	4,249
7	25,2	4,250
8	25,1	4,252
9	25,1	4,256
10	25,1	4,259
12	25,2	4,263
14	25,2	4,281

Experimento 2.3: velocidad de agitación alta.

Tabla 18: datos experimento 2.3

<b>Tiempo (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>pH</b>
0	25,3	2,803
1	25,3	3,651
2	25,3	3,719
3	25,3	3,722
4	25,3	3,725
5	25,3	3,732
6	25,3	3,733
7	25,3	3,735
8	25,3	3,737
9	25,3	3,743
10	25,3	3,747
12	25,2	3,753
13	25,2	3,755

A continuación se presentan las difracciones obtenidas para estas tres experiencias:

# Copper Molybdenum Oxide

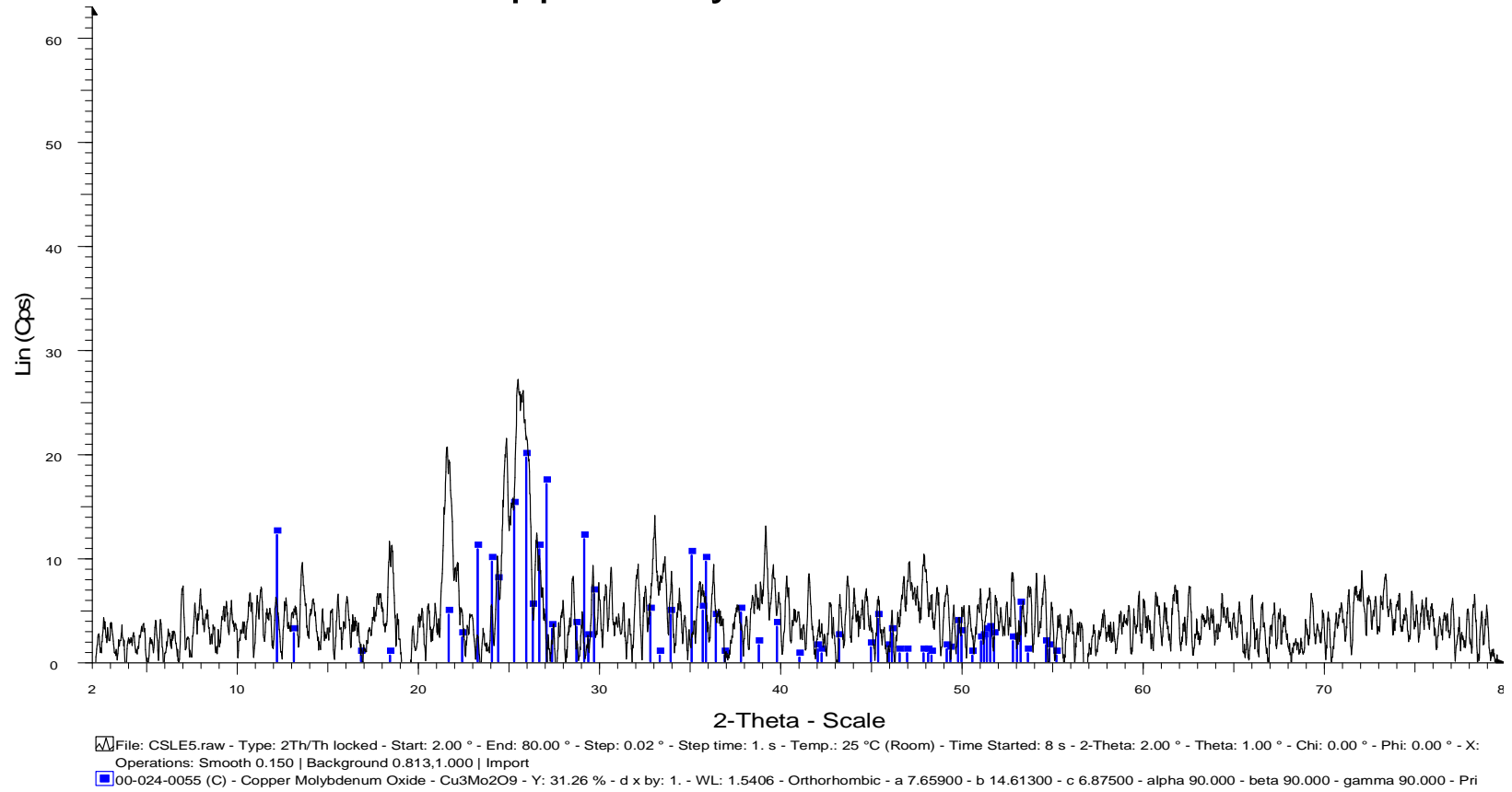


Gráfico 8: Difracción experimento 2.1

# Copper Molybdenum Oxide

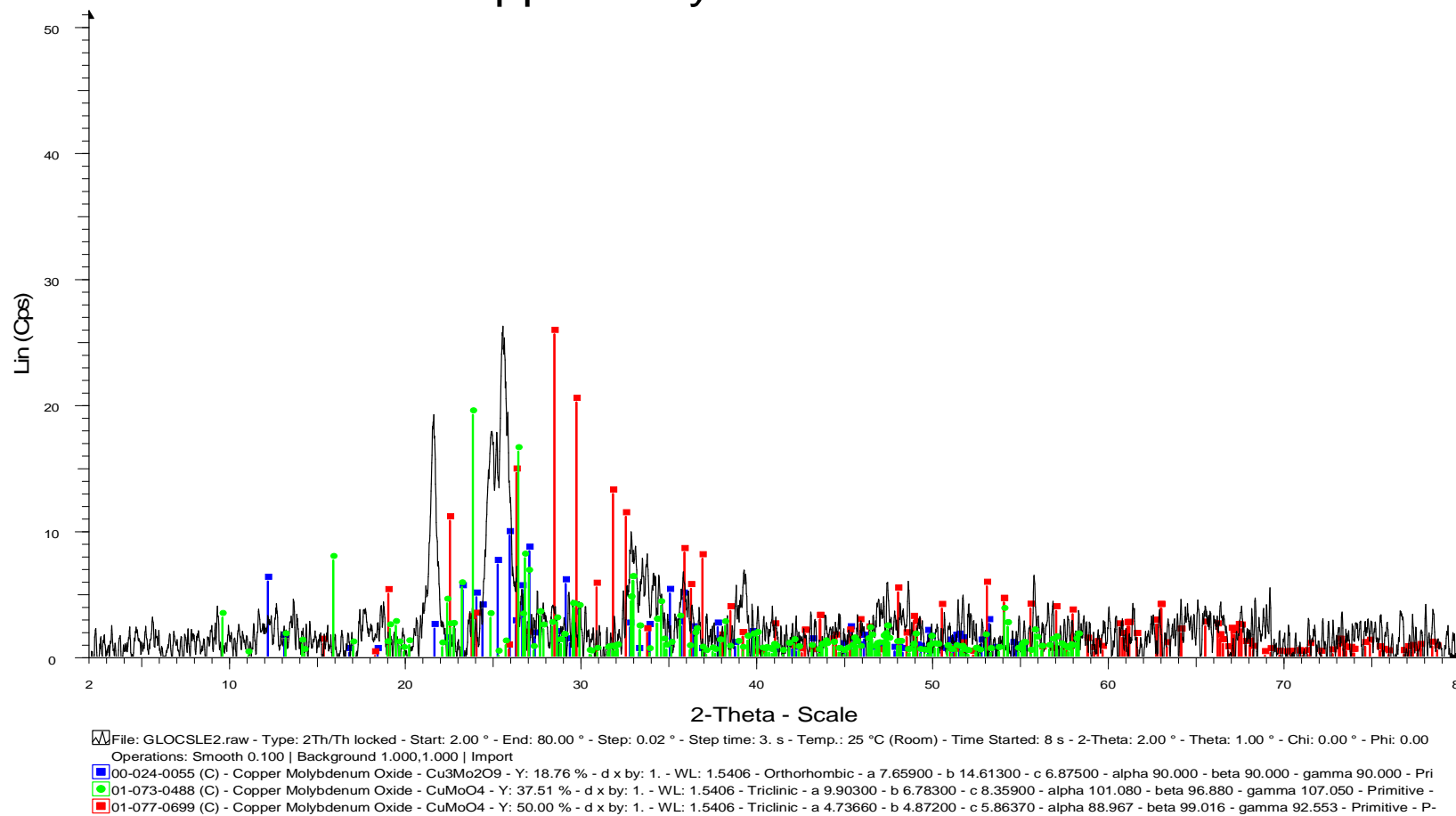


Gráfico 9: Difracción experimento 2.2

# Molybdenum Oxide

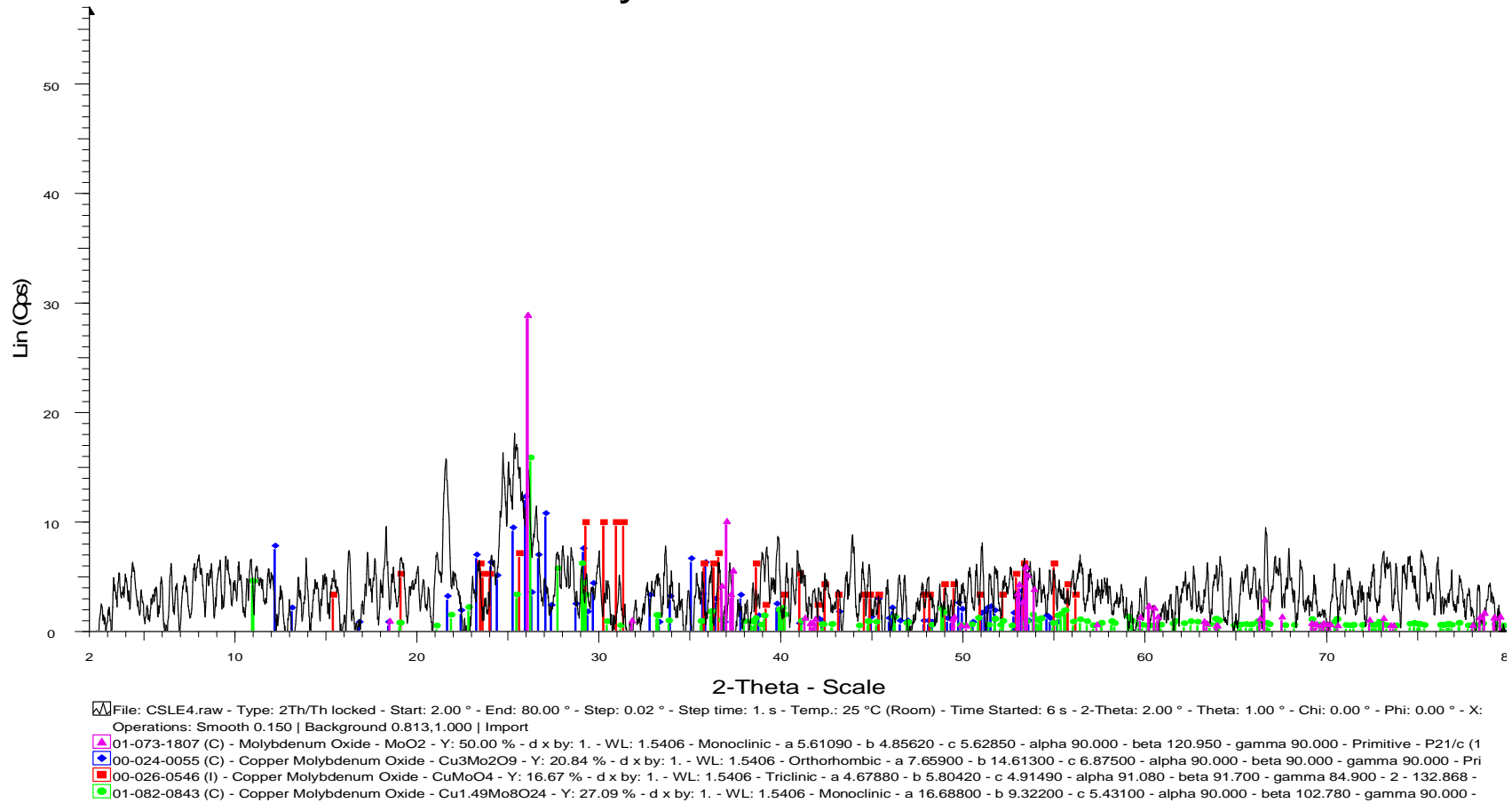


Gráfico 10: Difracción experimento 2.3



### ***10.4 Resultados experiencia 3***

Tabla 19: datos experimento 3

<b>Tiempo (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>pH</b>
0	25	6,372
1	25,1	6,316
2	25,3	6,258
3	25,4	6,148
4	25,4	6,085
5	25,5	5,921
6	25,5	5,693
7	25,5	5,490
8	25,6	5,301
9	25,6	5,098
10	25,6	4,898
12	25,7	4,611
14	25,7	4,453
16	25,8	4,358
17,25	25,8	4,312

A continuación se presentan las difracciones obtenidas para experiencia:

# Molybdenum Oxide

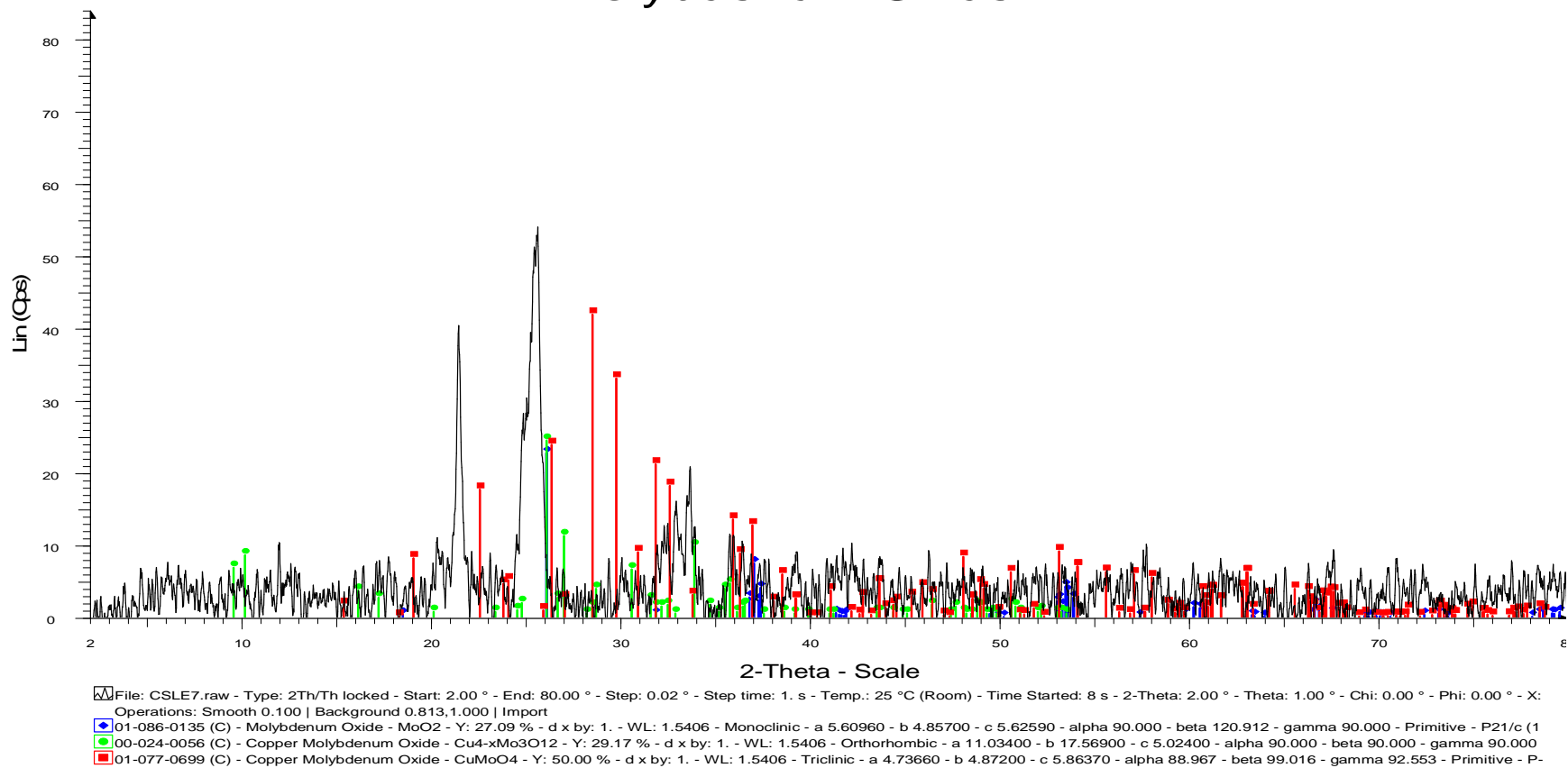


Gráfico 11: Difracción experiencia 3

## 10.5 Resultados estudio cinético

Tabla 20: datos experimento estudio cinético

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo [min]</b>	<b>Masa producto [g]</b>	<b>volumen muestra [cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Concentración [g/L]</b>
1	5	1,5	40	37,5
2	15	3,4	40	85,0
3	30	4,0	40	100,0
4	60	5,1	40	127,5
5	120	5,9	40	147,5
6	180	6,2	40	155,0

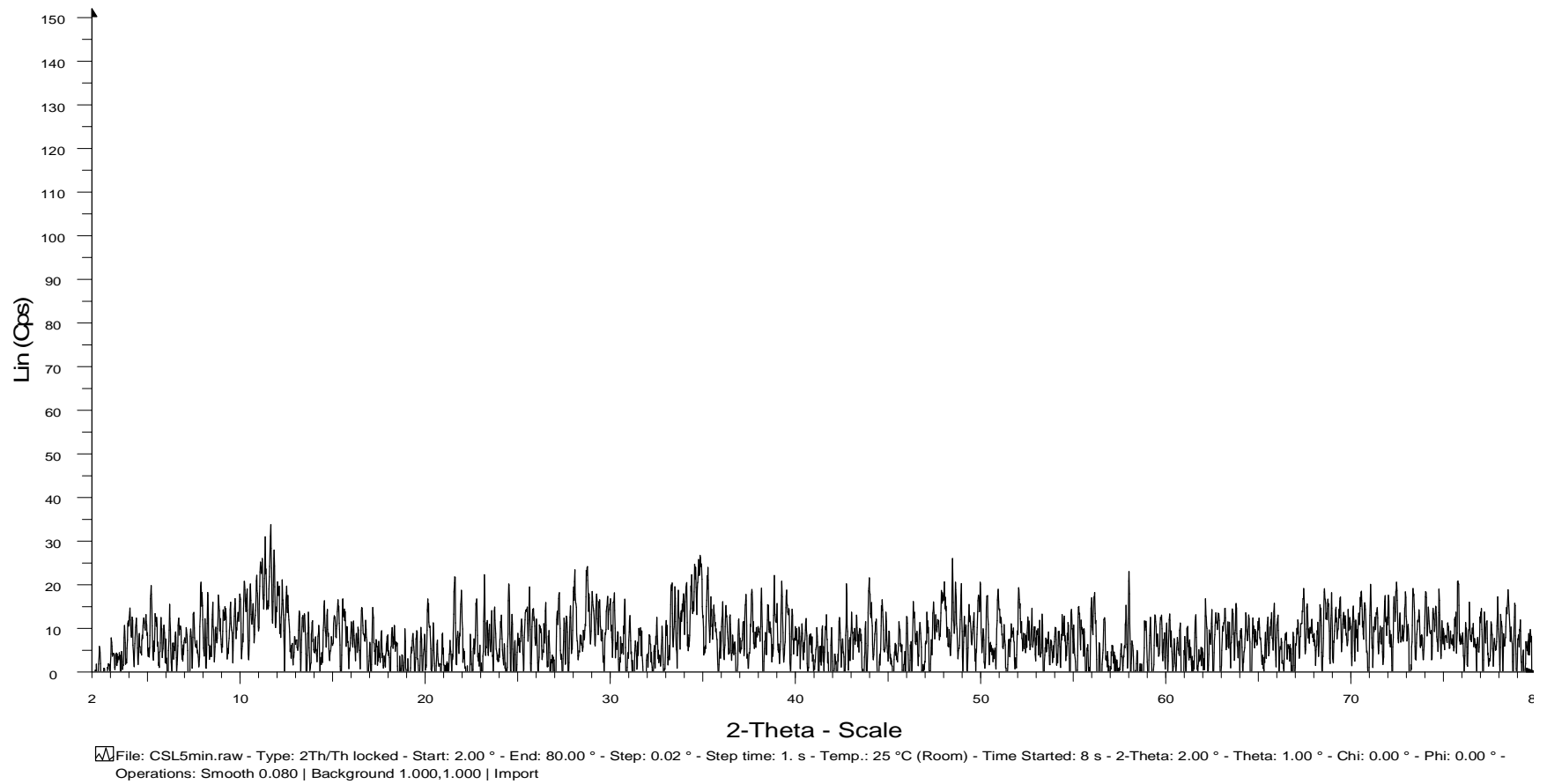


Gráfico 12: Difracción estudio cinético, muestra a los 5 minutos

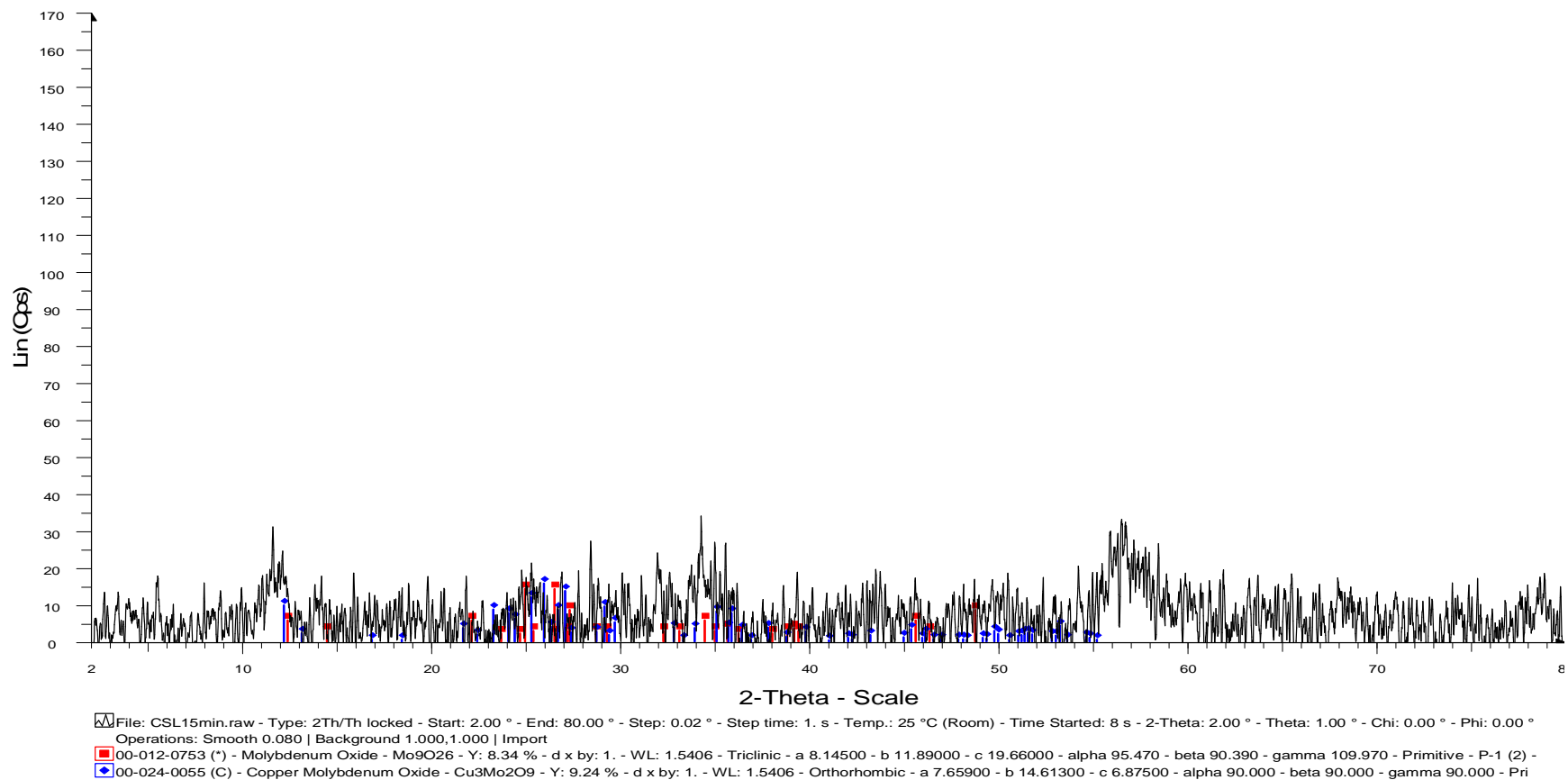


Gráfico 13: Difracción estudio cinético, muestra a los 15 minutos

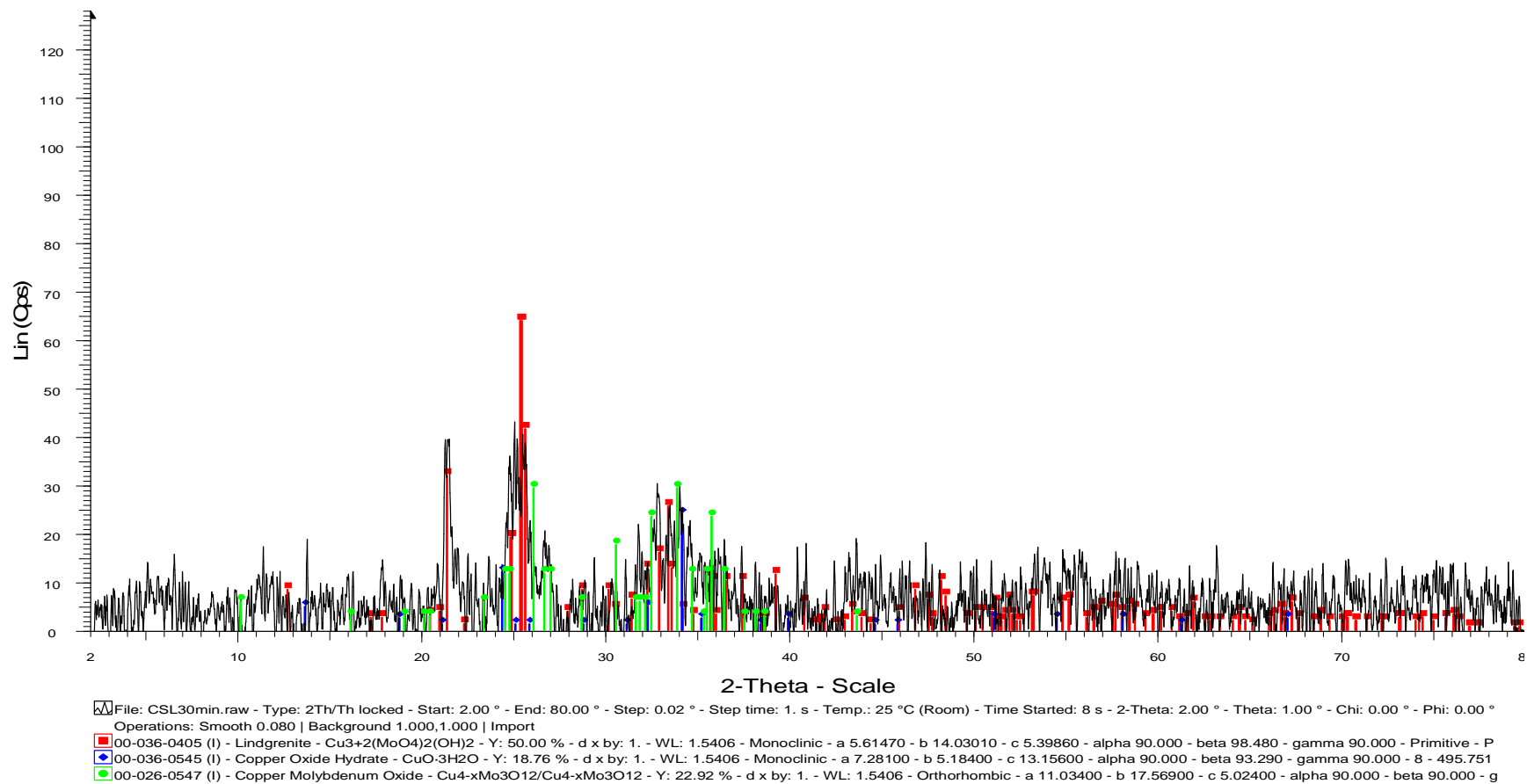


Gráfico 14: Difracción estudio cinético, muestra a los 30 minutos

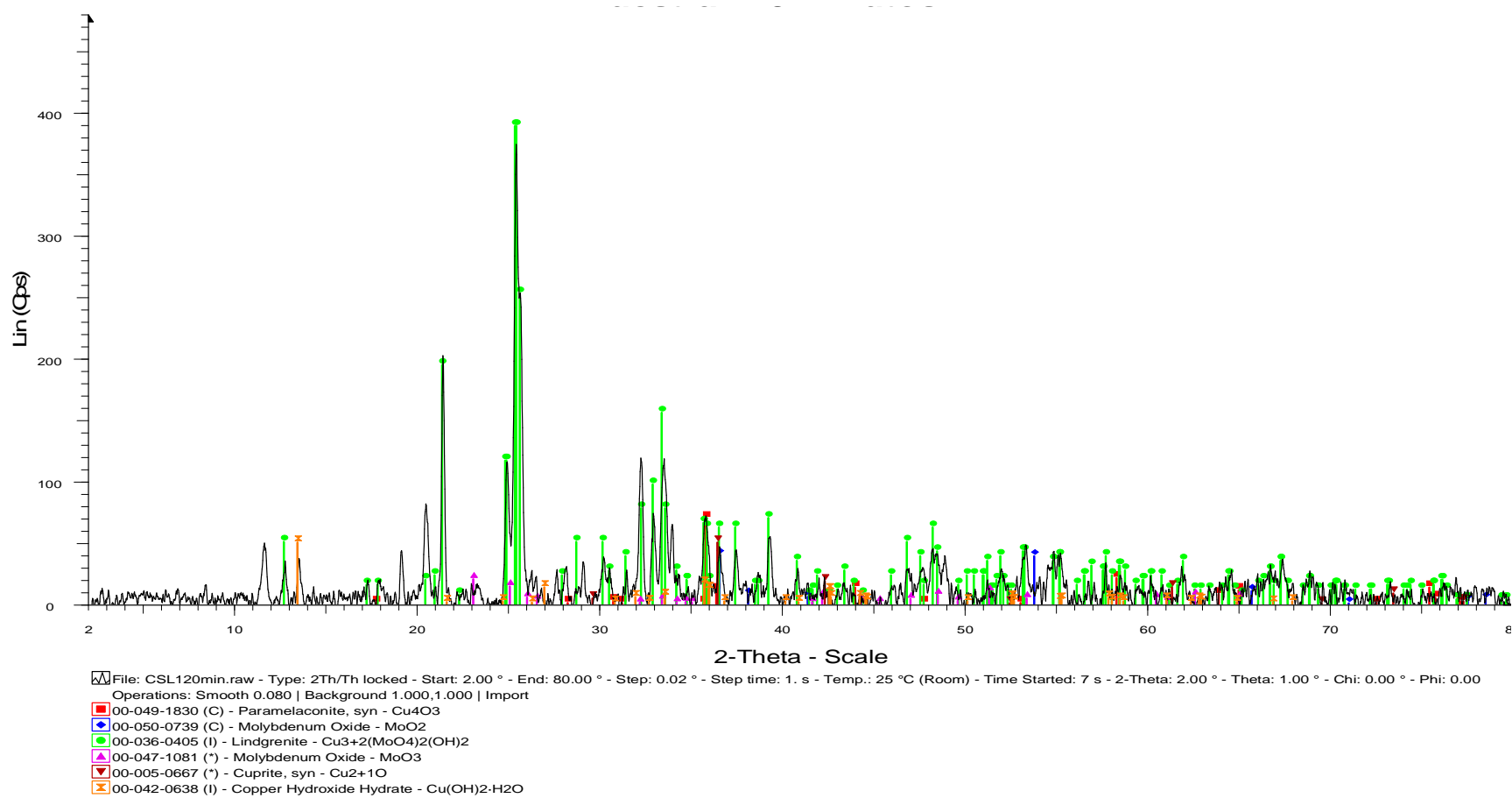
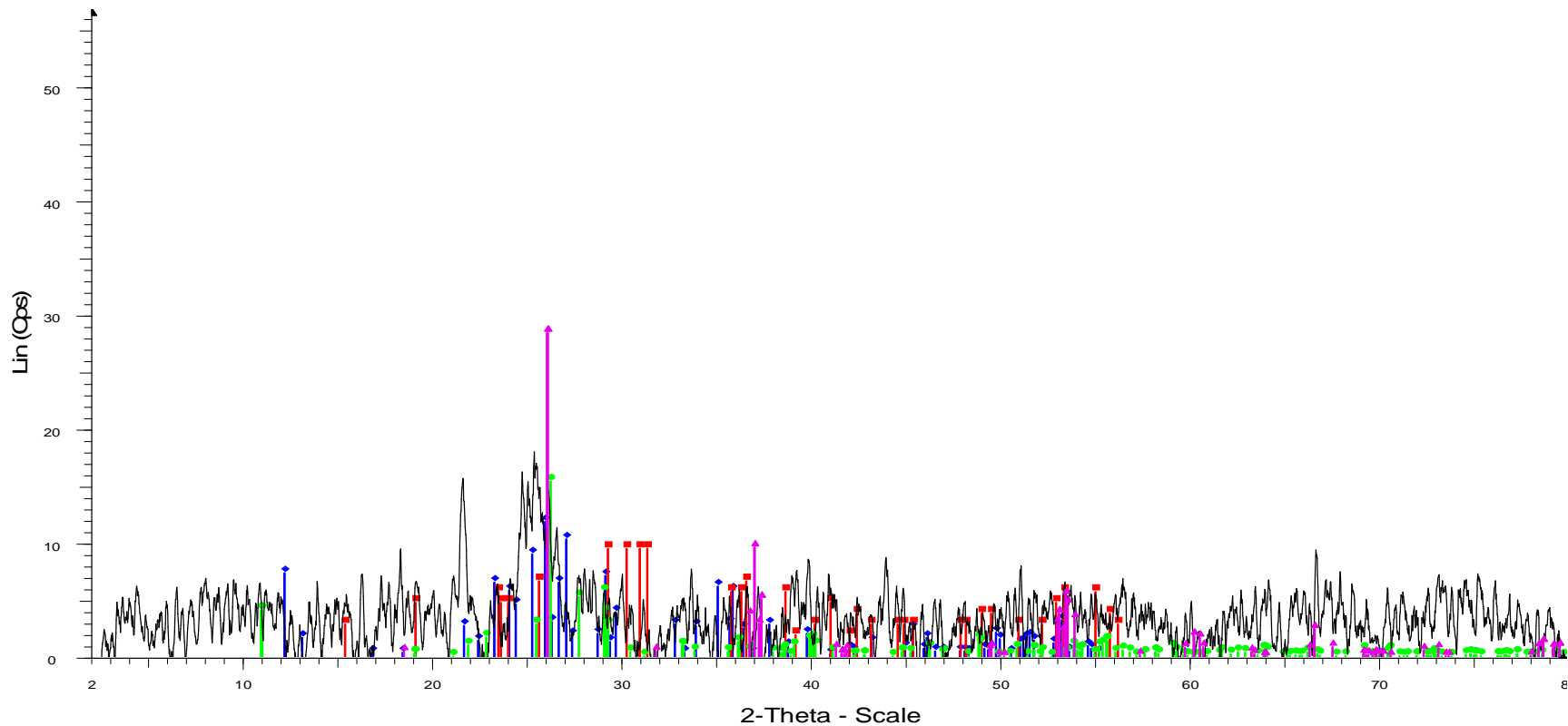


Gráfico 15: Difracción estudio cinético, muestra a los 60 minutos



File: CSLE4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.00 ° - End: 80.00 ° - Step: 0.02 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 6 s - 2-Theta: 2.00 ° - Theta: 1.00 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X:  
 Operations: Smooth 0.150 | Background 0.813,1.000 | Import  
 ▲ 01-073-1807 (C) - Molybdenum Oxide - MoO<sub>2</sub> - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.61090 - b 4.85620 - c 5.62850 - alpha 90.000 - beta 120.950 - gamma 90.000 - Primitive - P21/c (1  
 ◆ 00-024-0055 (C) - Copper Molybdenum Oxide - Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> - Y: 20.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.65900 - b 14.61300 - c 6.87500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Pri  
 ■ 00-026-0546 (I) - Copper Molybdenum Oxide - CuMoO<sub>4</sub> - Y: 16.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 4.67880 - b 5.80420 - c 4.91490 - alpha 91.080 - beta 91.700 - gamma 84.900 - 2 - 132.868 -  
 ● 01-082-0843 (C) - Copper Molybdenum Oxide - Cu<sub>1.49</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>24</sub> - Y: 27.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 16.68800 - b 9.32200 - c 5.43100 - alpha 90.000 - beta 102.780 - gamma 90.000 -

Gráfico 16: Difracción estudio cinético, muestra a los 120 minutos



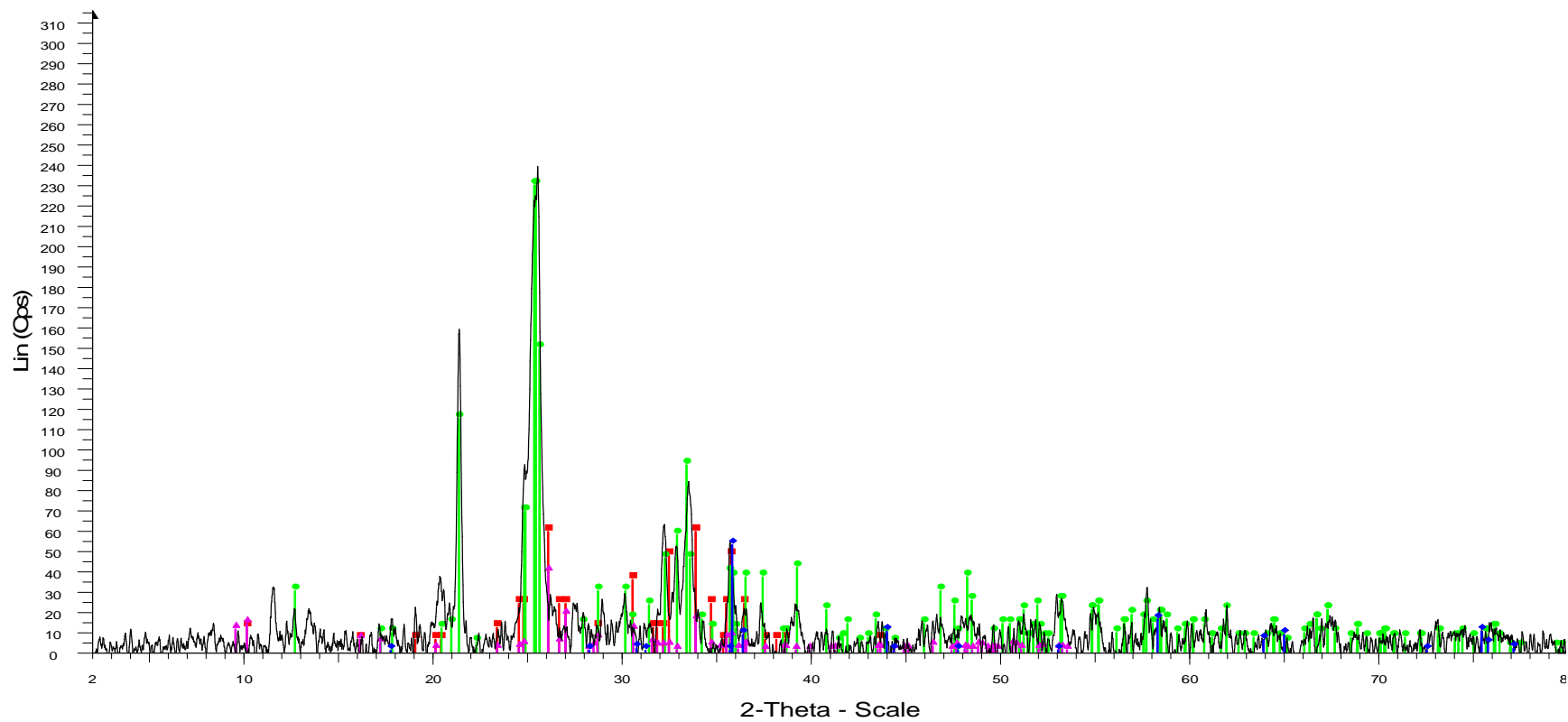


Gráfico 17: Difracción estudio cinético, muestra a los 180 minutos

## 10.6 Equipos a utilizar en el proceso

### Cristalizador

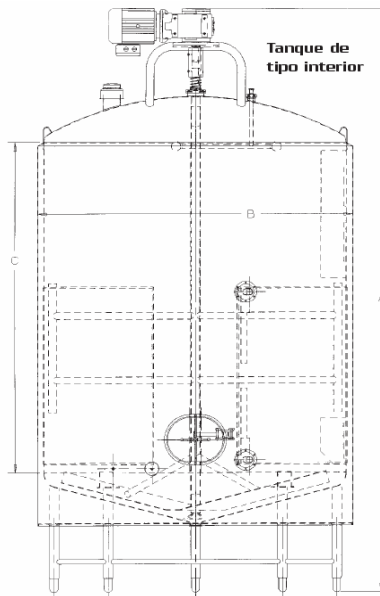


Ilustración 11: cristalizador tanque del tipo interior

Fuente: [http://www.dciinc.com/brochures/whey\\_sp.pdf](http://www.dciinc.com/brochures/whey_sp.pdf)

### Filtro prensa

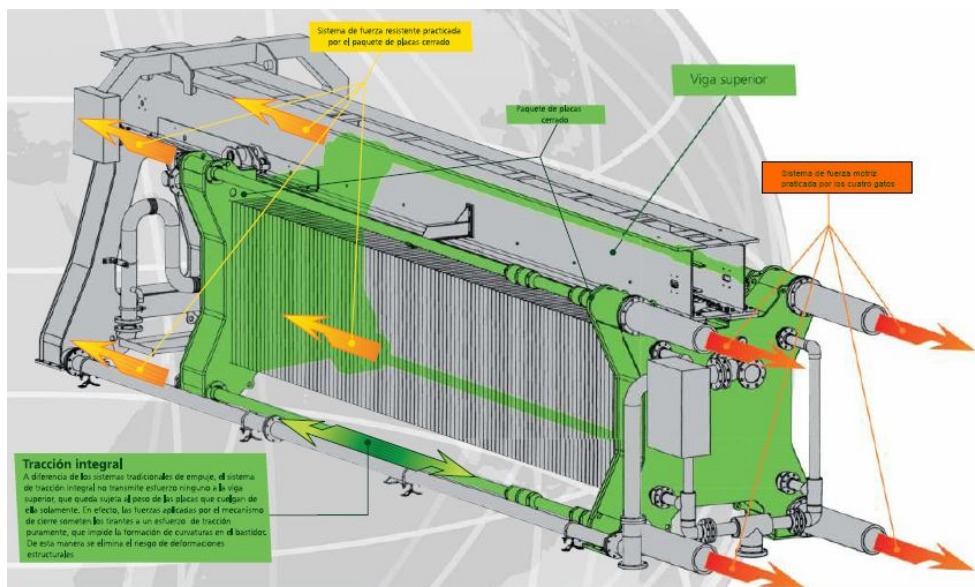


Ilustración 12: Filtro prensa GHT 4X4

Fuente: <http://pdf.directindustry.es/pdf/diemme/filtro-prensa-ght-4x4/31503-25584-4.html>

## Secador de Lecho fluidizado



Ilustración 13: Secador de lecho fluidizado

### *10.7 Memoria de cálculo de los equipos del proceso*

#### **Cristalizador tanque**

Par un diseño específico y detallado de un cristalizador es necesario conocer aspecto como velocidad de población, tamaño de los cristales, balances de población, etc. Datos con los cuales no se cuenta (no se planifico el trabajo en esta área) por lo que se hace un diseño bastante simplificado sólo con los datos que se estimaron en este trabajo. Por otro lado el cristalizador escogido para el proceso por su tipo de operación no es tanto más complicado que un estanque agitado.

Se puede calcular la altura que debe tener el cristalizador de acuerdo a la masa final estimada en los balances de masa y en los de flujo.

$$h = \frac{V}{\pi r^2} \quad (1)$$

Donde:

$H$  = altura en [m].

$V$  = volumen en [m<sup>3</sup>]

Primero hay que calcular el volumen

$$V = Q * t_r \quad (2)$$

Donde:

$Q$  = flujo [ $m^3/h$ ].

$t_r$  = tiempo de residencia en [h].

$V$  = volumen en [ $m^3$ ]

Se sabe que para producir los 965 [kg/día] de molibdato de cobre se realizaran dos lotes de producción, de tres horas cada uno, con lo cual los datos quedan

Datos	Valor	Unidades
Q	2,14	$M^3$
$T_r$	3	h

$$V = 6,43 [m^3] \approx 6.5$$

Se le aplica un factor de seguridad de un 12%, con lo que queda

$$V = 7,8 [m^3]$$

Con lo anterior podemos calcular la altura y diámetro del tanque cristizador, suponemos que la altura es dos veces el diámetro con lo cual nuestra ecuación (1) queda:

$$h = \frac{4*V}{\pi} \quad (3)$$

$$h = 2,15 [m]$$

Por lo tanto su diámetro es de  $d = 1,1$  [m]

### Filtro de prensa

Es necesario conocer algunas dimensiones del filtro de prensa, para poder cotizar en el mercado alguno que cumpla con las características deseadas. Se parte del flujo que se desea filtrar y del  $\Delta P$  que se tiene en el filtro prensa. Partiendo de la base que las filtraciones que se usaran serán batch, para el cálculo del área transversal del filtro usaremos la siguiente ecuación:

$$\frac{Q}{A} = \frac{k \Delta P}{l \mu} \quad (4)$$

Donde:

$Q$  = Flujo del líquido a través del filtro [ $m^3/h$ ].

$A$  = Área transversal del filtro [ $m^2$ ].

$k$  = constante permeabilidad de ley de darcy [ $m^2$ ].

$l$  = largo del filtro [ $m$ ].

$\mu$  = viscosidad del fluido

No se contaba con la viscosidad del para la viscosidad de la solución de molibdato de cobre, por lo que se tomo que contenia valore de viscosida par el agua y se le agregó un facto de el 30% mas viscosa para la solución con molibdato cobre.(fuente: <http://web.usal.es/~javisan/hidro/temas/T080.pdf>).

Se considera una caída de presión de en el filtro que no superre los 60 psia(< 4,5 atm) para evitar pérdidas de carga en el proceso, adema son es yn garan flujo el que es procesado. El largo del equipo se estimo en 2,5 veces mas que el ancho, se supone además que el área transversal es cuadrada. Para la cosntante de permeabilida de darcy se toman valores de hanbook de libro de química (específicamente del “Manual del Ingeniero Químico” de Robert H. Perry) y el valor para filtros relativamente poroso es de  $5 \cdot 10^{-5}$  [ $m^2$ ].

$$A = 0.98 [m^2] \approx 1 [m^2]$$

### **Secador de lecho fluidizado**

Se estima la cantidad de calor requerido por el secador de lecho fluidizado, para secar los 945 [kg/día] de molibdato de cobre necesarios para obtener los 250 [ton/año] que se dan como base para este trabajo.

Del libro “Manual de Proyectos de Ingeniería Química”<sup>[7]</sup> se obtienen las siguiente fórmula para calcular el calor total requerido en un secador:

$$Q = M \cdot cp \cdot (Ts - Te) + E \cdot 660 \quad (5)$$

Donde:

$Q$  = calor total requerido en [cal/h].

$M$  = masa del producto a secar en [kg/h].

$E$  = masa de agua a ser evaporada [kg/h].

$T_e$  = temperatura de entrada del secador [°C].

$T_s$  = temperatura de salida del secador [°C].

$C_p$  = calor específico de la solución que ingresa al secador [cal/g\*°C]

La mayoría de los datos los da el balance de masa y las condiciones de operación de secador, pero se desconoce  $C_p$  de la solución por lo que se utilizara el valor para una solución acuosa de sulfato de cobre, dicho valor se extrajo de Hanbook obtenido del “Manual del Ingeniero Químico” del autor Robert h. Perry. Se considero esta solución porque se trabaja en con ella en un exceso del 505 por lo que tiene una gran presencia en el proceso. Por otro lado se sabe que se realizaran dos lotes de producción, cada uno con un tiempo aproximado de 3 horas por lo que se dividió la producción diaria en 6 horas para estimar el calor por unidad ésta unidad de tiempo.

Los datos que se tiene son:

Datos	Valor	Unidades
M	160,8	Kg/h
E	535,8	Kg/h
$T_e$	25	°C
$T_s$	70	°C
$C_p$	0,848	cal/g*°C

$$Q = 359.787,4 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \right]$$

$$Q = 2.158.724,4 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{día}} \right]$$

Ahora es importante también saber cuanto gas es necesario para poder genera esta cantidad de calor. Para ello se utiliza la siguiente fórmula:

$$G = \frac{Qt}{0.24(Ts - Te)} \quad (6)$$

Donde:

$G$  = cantidad de calor en [Kcal]

$$G = 199.881.8 \text{ [kcal]}$$

Como se decide usar gas licuado hay que conocer el poder calorífico de este, se usa propano que tiene un poder calorífico de 22.400 [kcal/m<sup>3</sup>] de gas (fuente: [www.oni.escuelas.edu.ar](http://www.oni.escuelas.edu.ar)).